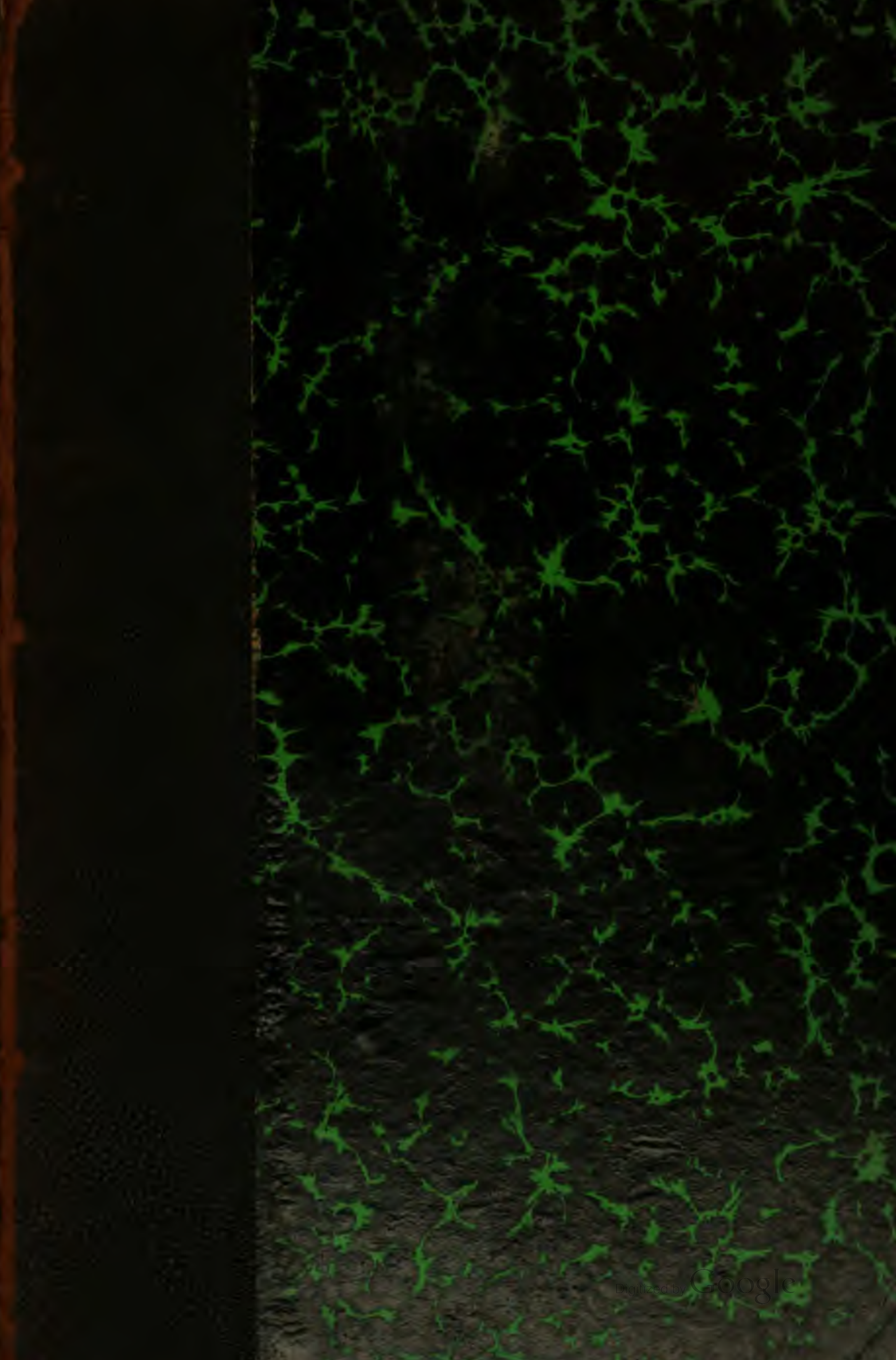
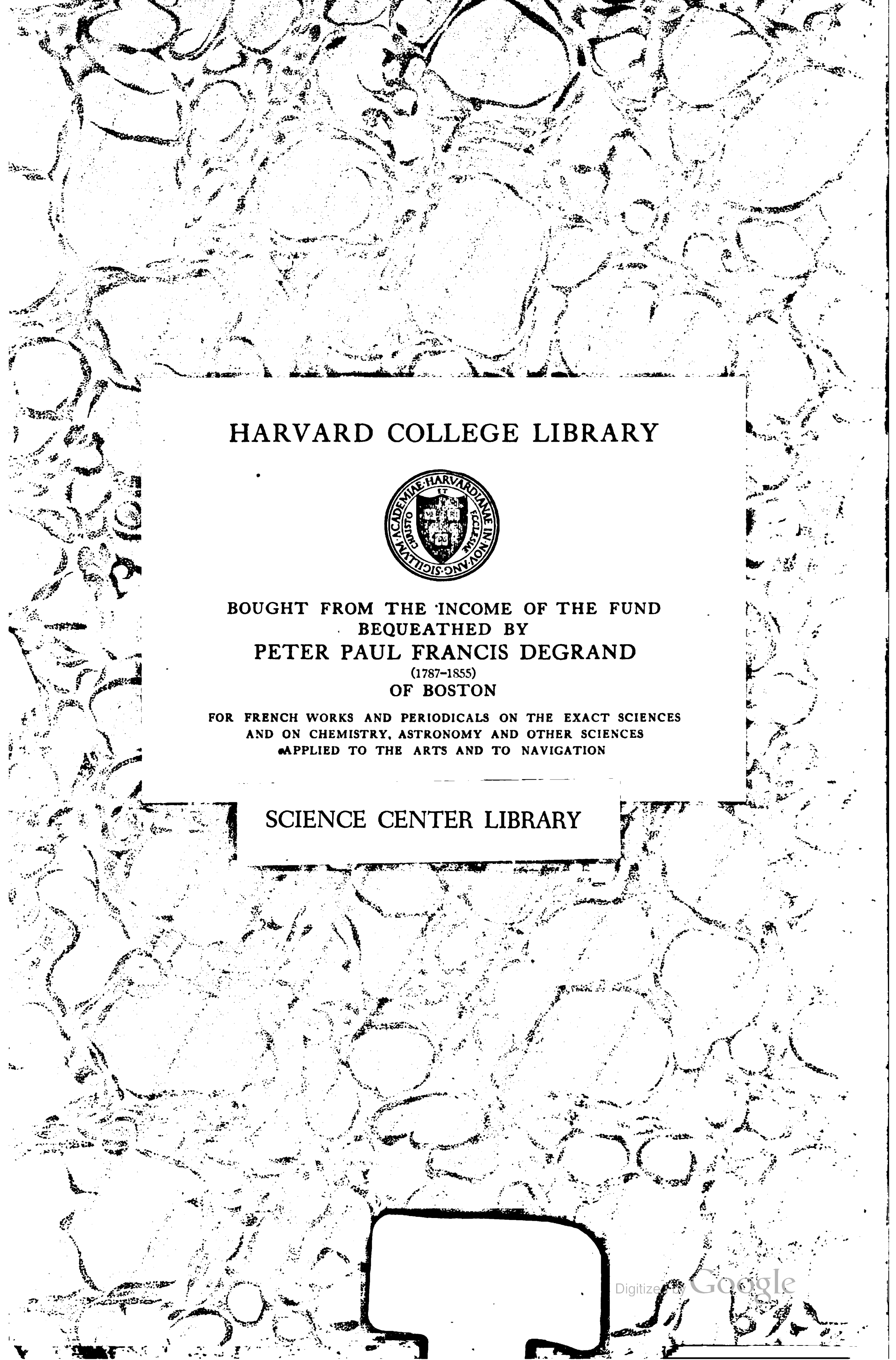






ALLIAGES MÉTALLIQUES

o

ÉTUDE THÉORIQUE

DES

ALLIAGES MÉTALLIQUES

PAR

Léon GUILLET

DOCTEUR ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

LAURÉAT DE LA SOCIÉTÉ DES INGÉNIEURS CIVILS DE FRANCE

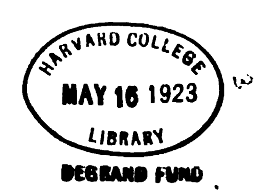
PARIS (VIe)

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49

—

1904


HARVARD COLLEGE
MAY 16 1923
LIBRARY
DEGRAND FUND

AVANT-PROPOS

Les alliages ont, au point de vue industriel, une importance considérable; il est rare, en effet, que les métaux soient utilisés à l'état pur.

Or les recherches récentes sur les alliages ont montré, d'une façon extrêmement nette, que les propriétés de ces produits, propriétés physiques, chimiques, mécaniques, dépendent essentiellement de l'état dans lequel se trouvent les différents métaux entrant dans leur composition.

Il y a donc un intérêt, que nul ne saurait nier, à déterminer d'une façon précise cet état.

Le but du traité que nous commençons à publier aujourd'hui est d'étudier les différentes méthodes qui peuvent conduire à cette connaissance, de montrer tout le parti que l'on en a déjà tiré, ainsi que de décrire les divers alliages utilisés dans l'industrie.

Ce premier volume est essentiellement consacré à la théorie : nous avons cru nécessaire de rappeler la loi des phases sur laquelle s'appuie constamment la théorie des alliages; dans les chapitres suivants, nous avons étudié les courbes de fusibilité, les courbes de refroidissement, la

métallographie microscopique, etc..., toutes méthodes conduisant à éclaircir la constitution des produits métallurgiques. — Chaque chapitre comporte trois divisions : 1° le principe; 2° les méthodes; 3° les exemples. Autant que nous l'avons pu, les exemples ont été puisés dans les travaux si importants qui ont été faits sur les produits sidérurgiques et auxquels sont attachés plus particulièrement les noms de MM. Le Chatelier, Osmond et Hadfield.

Un très grand nombre de clichés a été emprunté au *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale*. Qu'il me soit permis de remercier M. G. Richard, à la bienveillance duquel nous les devons. Est-il besoin de rappeler ici le rôle important qu'a joué cette Société savante dans les recherches sur ces alliages? Son excellent ouvrage « Contribution à l'Étude des Alliages », dans lequel nous avons tant puisé, n'en est-il pas le meilleur témoin.

Dans la seconde partie de cet ouvrage, qui paraîtra dans quelques mois, nous traiterons des alliages proprement dits et de leurs applications, aciers, fontes, aciers spéciaux, bronzes, laitons, métaux blancs, alliages d'aluminium, etc. Là encore chaque chapitre subira trois divisions :

1° Théorie (résumant toutes les recherches exécutées sur ces alliages);

2° Fabrication;

3° Propriétés et utilisations.

Nous espérons pouvoir montrer d'une façon précise quels importants services peut rendre la science appliquée à la métallurgie et quels liens intimes existent entre la théorie et la pratique.

Notre but aura été atteint si ces pages peuvent susciter

de nouvelles recherches et permettre aux industriels, trop souvent réfractaires à ces idées, d'étayer leurs fabrications sur des bases exclusivement techniques.

Paris, le 1er juillet 1904.

LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

ÉTUDE THÉORIQUE
DES ALLIAGES MÉTALLIQUES

CHAPITRE I

NOTIONS PRÉLIMINAIRES DE CHIMIE-PHYSIQUE

LA LOI DES PHASES

Énoncé de la loi des phases[1]. — *Le degré de liberté ou la variance d'un système, c'est-à-dire le nombre des variations indépendantes que l'on peut lui faire subir, est représenté par :*

$$V = C + P - \varphi.$$

V est la variance ; C est le nombre des composés indépendants du système considéré ; P est le nombre des actions physiques ; φ est le nombre de phases du système, c'est-à-dire des matières homogènes qui sont en présence.

Dans le cas le plus général, $P = 2$, car les actions physiques qui varient le plus souvent sont la pression et la température. On a alors :

$$V = C + 2 - \varphi.$$

C'est cette formule que nous allons considérer.

Le nombre des composés indépendants et des phases d'un

1. Nous renverrons pour la démonstration à la traduction qu'a faite M. H. Le Chatelier de *l'Équilibre des systèmes chimiques*, de Gibbs, et à la note de M. Ponsot présentée à l'Académie des Sciences, le 14 mars 1904.

système est généralement facile à trouver; quelques exemples feront mieux comprendre que tout raisonnement.

Un système formé par un liquide tel que l'eau surmontée de sa vapeur est un système qui comprend un seul composé, l'eau à l'état liquide, l'eau à l'état de vapeur.

Si l'on calcule la variance pour un tel système formé d'un composé et comprenant deux phases, on trouve que le système ne comporte qu'une variance. Il est dit univariant.

Un système formé d'un corps solide surmonté d'une partie liquide de même composition et de sa vapeur comprend un seul composé indépendant et trois phases. La variance est nulle, il est dit invariant.

Considérons maintenant du carbonate de chaux; portons-le à une température suffisante pour qu'une partie soit dissociée.

Le système sera donc formé de carbonate de chaux, d'acide carbonique et de chaux ; cependant il ne comporte pas trois composés indépendants, car, lorsqu'on a défini l'acide carbonique libre contenu dans le système, on connaît, de par là même, la quantité de chaux libre, puisque la combinaison de ces deux quantités doit donner naissance à du carbonate de chaux.

Dans un tel système, il n'y a donc que deux composés indépendants, mais il y a trois phases : le carbonate de chaux, l'acide carbonique et la chaux. La variance est

$$V = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Le système est donc univariant.

Soient deux sels anhydres que nous dissolvons dans l'eau, supposons que ces deux sels soient susceptibles de donner naissance à un corps solide, combinaison des deux sels (c'est-à-dire sel double); on aura : trois composants, les deux sels et l'eau ; deux phases : la solution et la combinaison.

La variance est

$$V = 3 + 2 - 2 = 3.$$

Le système est trivariant.

Il en serait de même si, au lieu d'avoir un solide provenant

de la combinaison des deux sels, on avait l'un des sels en excès ou de la glace, ou encore un sel hydraté.

Enfin, si l'on a un système chimique formé par trois sels et l'eau et si un tel système laisse déposer, par exemple, une combinaison des trois sels, on aura un système quadrivariant, le nombre des composés étant égal à quatre, le nombre des phases à deux.

Lois régissant les différents systèmes chimiques suivant leurs variances. — Nous donnerons les lois qui régissent les systèmes des différentes variances en les faisant suivre, si possible, d'exemples connus.

1° *Systèmes à variance négative.* — *Un système à variance négative ne peut être en équilibre sous aucune pression et à aucune température.* — C'est ainsi que l'on ne peut pas obtenir en état d'équilibre un système chimique constitué par un corps qui soit en même temps sous deux états allotropiques solides différents et aussi à l'état liquide et à l'état de vapeur. Le nombre de composés est 1, le nombre de phases est de 4 ; on a une variance négative.

2° *Systèmes à variance nulle ou invariants.* — *Un système à variance nulle n'est en équilibre que sous une pression et à une température déterminées.* — Exemple : un système comprenant un même corps à l'état solide, liquide et gazeux.

3° *Systèmes univariants.* — *Un système univariant est en équilibre à une température déterminée pour une pression connue.* La pression connue a reçu le nom de tension de transformation. La température connue a été nommée point de transformation.

Exemples : Points d'ébullition, points de solidification, tensions de dissociation.

4° *Systèmes bivariants.* — *Un système bivariant est en équilibre sous toute pression et à toute température.* — De plus, à chaque température et à chaque pression correspondent une densité et une composition déterminées de chaque phase.

Exemples : Dissolution d'un sel en contenant un excès :

deux composants (eau et sel), deux phases (sel dissous, sel solide en excès) :

$$V = 2.$$

A toute température et à toute pression, on peut obtenir un tel système en équilibre ; c'est le phénomène de saturation.

Mais, pour différentes températures et pour différentes pressions, on obtient des densités et des compositions différentes des phases. Toutefois, pour une même température, sous la même pression, la densité et la composition des deux phases sont bien déterminées.

C'est la définition même du coefficient de solubilité.

5° *Systèmes plurivariants.* — Tout système plurivariant est en équilibre sous toute pression et à toute température; mais à une même température et à une même pression peuvent correspondre des équilibres différents. Aussi, pour connaître sans ambiguïté dans de tels systèmes la composition des phases, il est nécessaire d'avoir d'autres données dont le nombre dépend de la plurivariance du système. Une donnée sera nécessaire pour les systèmes trivariants, deux pour les systèmes quadrivariants, $n - 2$ pour les systèmes à n variances.

Ces données pourront varier avec les différents systèmes. Exemples : Deux sels A et B dissous dans l'eau donnent naissance à une combinaison solide C : trois composés indépendants, les corps A, B et l'eau ; deux phases, la dissolution et le produit solide :

$$V = 3.$$

Un tel système est en équilibre sous toute pression et à toute température : pour connaître la composition des phases, il faudra avoir une autre donnée, par exemple la quantité du produit A dissous dans l'eau.

Trois sels A, B et C, dissous dans l'eau, laissent déposer une combinaison D : quatre composés indépendants, les corps

A, B, C, et l'eau ; deux phases, la dissolution et le produit solide :

$$V = 4.$$

Pour connaître la composition de la phase liquide, il faudra avoir deux autres données que la pression et la température ; on connaîtra, par exemple, les quantités des corps A et B dissoutes dans l'eau.

Étude particulière des systèmes bivariants. — Courbes de solubilité. — Nous avons donné la loi générale qui régit les systèmes bivariants qui nous intéressent tout particulièrement pour l'étude des alliages.

Examinons tout d'abord les courbes de solubilité.

Soit un sel anhydre, dissolvons-le dans l'eau de façon à obtenir un excès de sel, et supposons que le sel qui se dépose soit également anhydre. Nous avons deux composés indépendants : le sel et l'eau ; deux phases : le liquide et le solide ; le système est bivariant, un tel système est en équilibre sous toute pression et à toute température. De plus, à chaque température et à chaque pression correspondent une densité et une composition déterminées de chaque phase.

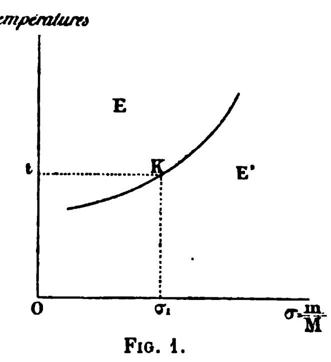


Fig. 1.

La composition de la phase solide est bien déterminée : c'est, avons-nous dit, le sel anhydre lui-même.

Si nous agissons sous une pression déterminée, la pression atmosphérique, par exemple, à chaque température correspondra une composition déterminée de la phase liquide ; cette composition sera donnée, par exemple, par le rapport de la masse du sel dissous m à la masse d'eau employée M, $\frac{m}{M}$, qui

est le coefficient de solubilité du sel à la température déterminée.

Si donc on prend deux axes de coordonnées, *ox*, *oy*, que sur *oy* on porte les températures et sur *ox* les valeurs du rapport $\frac{m}{M}$ que nous désignerons par Σ, on aura, à une température t_1, un coefficient σ_1 ; en faisant varier la température on obtiendra une courbe de solubilité du sel anhydre dans l'eau sous la pression considérée ; ce sera le lieu des points K (*fig.* 1).

Examinons maintenant un cas plus complexe ; supposons que, lorsque nous dissolvons le sel anhydre dans l'eau, il se dépose non plus du sel anhydre, mais un sel hydraté.

Temperatures

Fig. 2.

Dans ces conditions on a encore un système bivariant ; mais à une même température t_1 peuvent correspondre deux valeurs du rapport σ. En effet, on pourra obtenir à la température t_1 deux états d'équilibre, l'un pour lequel la concentration sera plus riche en eau que l'hydrate, l'autre pour lequel la concentration sera moins riche en eau que l'hydrate.

On aura donc deux branches de courbes A_1 et A_2, A_1 correspondant aux solutions saturées moins riches en eau que l'hydrate (*fig.* 2).

Examinons maintenant la courbe obtenue dans le cas de la dissolution d'un sel anhydre abandonnant ce produit sous le même état (*fig.* 1).

La courbe partage l'espace en deux portions distinctes : l'une E comprise entre l'axe *oy* et la courbe, l'autre E′ se trouvant au delà de la courbe. De par sa construction même, la courbe représente les solutions saturées de sel. Soit un point K de cette courbe, correspondant à la solution σ_1 ; si nous

enlevons à cette solution un peu du sel qu'elle contient, elle sera susceptible de dissoudre une nouvelle quantité de sel égale à celle enlevée; ceci revient à dire que, si l'on considère une solution dont la concentration ait une valeur inférieure à σ_1, elle ne sera plus saturée, puisqu'elle pourra dissoudre du sel. Donc l'espace E correspond aux solutions non saturées.

Revenons maintenant au point K de la courbe, et supposons qu'à la solution de concentration σ_1 on ajoute un peu de sel; le point K étant sur la courbe, la solution est saturée; donc elle ne doit plus pouvoir dissoudre de sel et la quantité qu'on lui a ajoutée doit se précipiter.

Si cela est vrai en théorie, on sait très bien qu'il n'en est pas toujours ainsi, en pratique, et qu'il peut naître des états de faux équilibres connus, pour le phénomène dont nous parlons, sous le nom de sursaturations.

Aux solutions sursaturées correspondra l'espace E′.

Examinons maintenant le cas plus complexe, celui de la dissolution d'un sel abandonnant un hydrate. Nous avons vu que, dans ce cas, la courbe de solubilité peut posséder deux branches A_1, A_2. L'espace se trouve alors divisé en trois parties : E_1 entre *oy* et la courbe A_1, E_2 entre les deux courbes A_1 et A_2, E_3 au delà de la courbe A_2.

On peut raisonner sur la courbe A_1 comme nous l'avons fait dans le cas précédent; on arrive alors à conclure que l'espace E_1 correspond aux solutions non saturées, tandis que l'espace compris au-delà correspond aux solutions sursaturées.

Considérons maintenant la deuxième courbe A_2 (*fig.* 2); on sait qu'à cette courbe correspondent des solutions plus riches en eau que l'hydrate déposé; considérons un point K_2 de cette courbe, il correspond à la concentration σ_2; si on ajoute un peu de sel à cette dissolution, la solution est moins concentrée; elle n'est donc plus saturée.

Si, au contraire, on en enlève, la concentration augmente, la solution est sursaturée.

On doit donc conclure que :

L'espace E_1 correspond aux solutions non saturées ;

L'espace E_2 correspond aux solutions sursaturées;

L'espace E_3 correspond aux solutions non saturées.

En résumé, le plan n'est divisé qu'en deux espaces : *l'un, compris entre les branches de courbe, qui correspond aux solution sursaturées;*

L'autre situé hors de la courbe et qui correspond aux solutions non saturées.

Nous venons d'étudier la signification des courbes de solubilité. — Ces courbes n'ont-elles pas des allures déterminées ou inversement leurs formes ne donnent-elles pas des indications précieuses sur les phénomènes de dissolution?

Supposons que nous ayons une solution presque saturée à une certaine température T, toujours sous une même pression connue; ajoutons à la solution un peu de sel; il va se dissoudre et cette dissolution sera accompagnée d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur qui sera proportionnel à la quantité q de corps dissous et qui sera, d'autre part, défini pour la température T et variable avec la température. Cette absorption de chaleur peut donc se représenter par $L \times q$.

L est la chaleur de dissolution en solution saturée pour le sel considéré et à la température T.

Considérons maintenant la solution saturée d'un sel de concentration S à une température T et sous une pression déterminée. Maintenons la pression constante, puis faisons varier la température, amenons-la à une valeur T' supérieure à T. Nous aurons rompu le premier équilibre; il s'en formera un second pour lequel la solution saturée aura une nouvelle valeur S_1.

Si la chaleur de dissolution en solution saturée est positive, il y aura dissolution d'une certaine quantité de sel; si la chaleur de dissolution en solution saturée est négative, il y aura précipitation d'une certaine masse de sel.

Or l'addition de sel à une solution augmente généralement la concentration de celle-ci. Dans le cas de la formation d'un hydrate, ceci est vrai pour la solution plus riche en eau que l'hydrate; pour la solution moins riche en eau que l'hydrate, la concentration diminue.

Donc :

1° Lorsque la chaleur de dissolution en solution saturée est positive, la première branche de la courbe monte de gauche à droite et la deuxième branche descend de droite à gauche ;

2° Quand la chaleur de dissolution en solution saturée est négative, la première branche de la courbe descend de droite à gauche, la deuxième branche monte de droite à gauche.

Les deux branches de la courbe se raccordent en un point qui jouit de propriétés particulières.

Soit, en effet, un sel susceptible de donner naissance à un hydrate et dont la chaleur de dissolution en solution saturée soit positive. Nous venons de voir, que dans ces conditions, les deux branches de courbe affectent l'allure ci-contre (*fig.* 3).

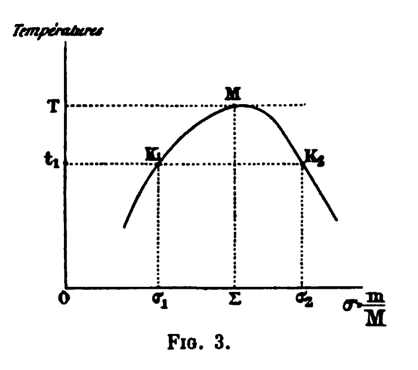


Fig. 3.

D'après ces formes mêmes de courbes, on voit que les deux points K_1 et K_2 qui correspondent à une même température t_1 se rapprochent de plus en plus au fur et à mesure que la valeur de T augmente.

Au moment où les deux branches de courbe vont se rencontrer, le point commun M correspondra à une concentration Σ et à une température T.

La solution de concentration Σ aura même composition que l'hydrate puisque le point M appartient aux deux courbes et que, étant sur la courbe A_1 la solution est plus riche en eau que l'hydrate, et qu'étant sur la courbe A_2 la solution est moins riche en eau que l'hydrate.

Gibbs a démontré que les deux courbes se raccordent en ayant une tangente commune parallèle à l'axe des x.

Cas de la formation de deux composés définis. — Supposons maintenant qu'en dissolvant un seul sel nous obtenions

deux précipités, deux hydrates de compositions définies et différentes, par exemple. Nous avons alors deux composés indépendants et trois phases : eau et deux solides, le système est univariant.

Donc, sous une même pression, il ne peut être en équilibre qu'à une température parfaitement déterminée (*fig.* 4). Chaque précipité a une courbe de solubilité déterminée; soit A_1 la courbe du premier, A_2 la courbe du second. On voit aisément que, pour qu'on ait un équilibre entre la solution et les deux précipités, il faut se trouver à la température T correspondant au point de rencontre des deux courbes ; la concentration de la solution est alors déterminée, elle a la valeur Σ.

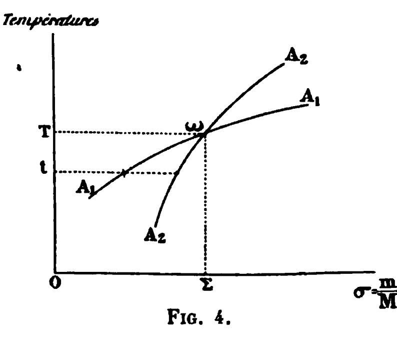


Fig. 4.

Examinons d'abord les formes que peuvent affecter les courbes ; cette forme dépendra essentiellement de la concentration de la solution au point ω.

Supposons que la dissolution de concentration Σ renferme plus d'eau que chacun des hydrates.

Alors les courbes qui entrent en jeu sont les deux branches inférieures des courbes de solubilité des deux hydrates.

Si la dissolution de concentration Σ renferme plus d'eau que le premier des hydrates et moins d'eau que le second des hydrates, les branches de courbe qui nous intéressent sont : la branche inférieure pour le premier, la branche supérieure pour le second.

Enfin, si la dissolution de concentration Σ renferme moins d'eau que chacun des deux hydrates, les branches des courbes entrant en jeu seront les deux branches supérieures des courbes de solubilité des deux hydrates.

Soient les deux courbes de solubilité des hydrates qui se rencontrent en un point, l'une des courbes A_1 se trouve, par

exemple, avoir sa première branche en-dessous de celle de A_2 ; de ce fait, sa seconde branche sera au dessus de celle de A_2 (*fig.* 4).

Considérons une température t inférieure à T et demandons-nous si la solution peut demeurer en équilibre en présence du second hydrate. Pour cela, il faut, bien entendu, que, dans ces conditions, il n'y ait ni précipitation, ni dissolution de ce produit, donc il faut que l'on soit sur la courbe A_2 ; mais, d'autre part, pour que l'équilibre ait lieu, il faut qu'en même temps il n'y ait encore ni dissolution, ni précipitation du premier hydrate, donc il faut en même temps se trouver sur la courbe A_1.

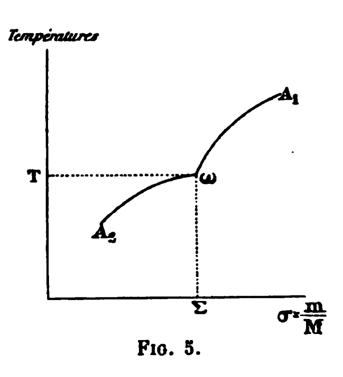


Fig. 5.

La conclusion est qu'au-dessous de la température T il ne peut y avoir d'équilibre en présence du second hydrate.

De même, pour des températures supérieures à T, il ne peut y avoir d'équilibre en présence du premier hydrate ; à la température T, on a en équilibre un mélange des deux hydrates.

Fig. 6.

Les courbes représentant le phénomène ont donc l'allure de la figure 5, lorsque l'on se trouve dans le premier cas étudié plus haut. On aurait, dans le troisième cas, la figure 6.

Étudions maintenant le cas où la dissolution de concentration Σ contient moins d'eau que le premier hydrate et plus d'eau que le second.

Ici les deux courbes affectent forcément la forme de la figure 7.

Car les dissolutions de la courbe A_1 ont une teneur en eau supérieure à Σ, et celles de la courbe A_2 ont une teneur en eau inférieure à Σ.

On pourra avoir le système en équilibre lorsqu'on se trouvera sur la branche A_2 ou sur la branche A_1 ou enfin au point ω.

Tant qu'on sera sur la branche A_2, on aura une solution et un précipité du deuxième hydrate; tant qu'on sera sur la branche A_1, on aura une solution et un précipité du premier hydrate.

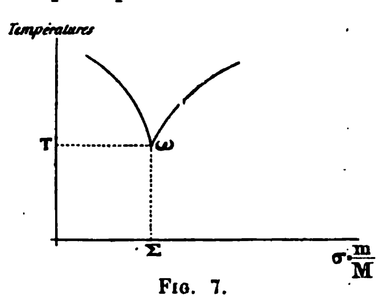


Fig. 7.

Enfin, au point ω, nous aurons les deux hydrates et la solution.

Le point ω a reçu le nom de *point d'eutexie*.

Quelles conclusions pouvons-nous tirer de l'examen de ces courbes au point de vue des phénomènes de solubilité?

Considérons une dissolution dont le point figuratif est O_1 correspondant à la température t_1 (*fig.* 8) et à la concentration σ_1 inférieure à Σ; puis, abaissons graduellement la température. Tant que la température sera supérieure à t qui correspond au point de rencontre de la verticale menée par O_1 et de la branche de courbe A_1, la concentration de la solution ne variera pas; lorsque la température sera égale à t, on a une solution saturée du premier hydrate; la température descendant au-dessous de t, la solution va abandonner du premier hydrate et restera, quelle que soit la température, saturée de cet hydrate, le poids déposé allant en augmentant au fur et à mesure que la température s'abaisse. Lorsque la température aura atteint la

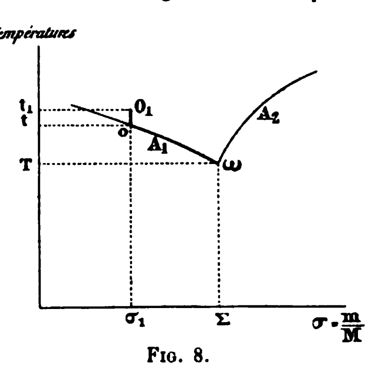


Fig. 8.

valeur T, la solution possède la concentration Σ ; le moindre abaissement de température fera prendre la solution en masse, et le produit obtenu ne sera point homogène, ce sera un mélange des deux hydrates ; il constituera leur eutectique. Si donc on suit le chemin tracé par le point figuratif O_1 lorsque la température s'abaisse on trouve qu'il est formé de la verticale O_1O et de la branche de la courbe A_1 comprise entre O et ω.

Supposons maintenant que la solution considérée de concentration σ_2 soit à la température t_2 (*fig.* 9).

Le point figuratif est O_2. — Le chemin que suivra ce point figuratif lorsque la température s'abaissera sera $o_2o\omega$. Tant que la température sera supérieure à t correspondant au point o, la dissolution ne changera pas ; entre t et T, il y aura dépôt du deuxième hydrate ; au-dessous de T, on obtiendra toujours l'eutectique.

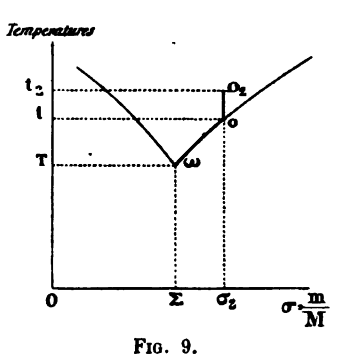


FIG. 9.

Nous avons dit que l'eutectique n'est pas un composé défini, mais bien un mélange en proportions déterminées des deux hydrates. Sur ce point, M. Guthrie s'était trompé ; il avait admis l'existence d'une combinaison. Les eutectiques correspondent généralement à des formules très compliquées ; d'autre part, et c'est là la preuve irréfutable, M. Ponsot a montré, en 1897 (thèse de doctorat), que l'examen microscopique de ces produits (que l'on avait nommés cryohydrates) donnait des lamelles alternées des deux constituants.

Cas de sels isomorphes. — Soient deux sels isomorphes mis en dissolution dans une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre ; on obtient bien un système en équilibre sous une pression et à une température déterminées ; mais à une température et à une pression connues correspondent plusieurs états d'équilibre. Pour que l'un d'eux soit déterminé, il faut

encore connaître le coefficient de concentration d'une solution.

Ce ne sont donc plus les caractères d'un système bivariant, bien que, *a priori*, nous soyons en présence de trois composés indépendants : les deux sels et l'eau ; de trois phases : la dissolution et les deux solides.

Il faut que le système soit plurivariant pour obéir à la loi que l'expérience nous a fait trouver. — Or nous ne saurions faire changer le nombre des composés indépendants ; il faut donc que le nombre des phases ne dépasse pas deux.

La phase de la solution ne saurait être mise en doute, on est donc conduit à admettre que les deux phases solides se réduisent en une seule.

Les expériences ont bien prouvé que cette façon de voir était vraie, et que l'on était en présence d'une solution solide des deux sels ; nous insistons sur ce point, car on croit souvent être en présence de parcelles des deux corps plus ou moins enchevêtrées.

Systèmes trivariants. — Considérons maintenant un système trivariant formé par deux sels dissous dans l'eau et abandonnant une combinaison.

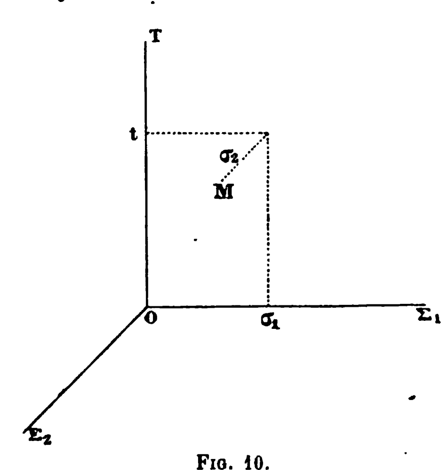


Fig. 10.

Nous savons que, pour un tel système, il ne suffit pas de connaître la température et la pression pour avoir la composition ; il faut avoir une donnée de plus.

Cette donnée peut être la concentration de la solution en l'un des sels. Appelons Σ_1 la concentration de la solution pour le premier sel, Σ_2 pour le second.

Soient trois axes de coordonnées ox, oy, oz. Sur ox nous

portons les valeurs de Σ_1 ; sur *oy* les valeurs de Σ_2 ; sur *oz* les valeurs de T, et supposons que la pression sous laquelle nous examinons le système chimique soit constante (*fig.* 10).

Pour une valeur t et σ_1 connue, nous aurons une valeur σ_2 connue. Ceci nous détermine dans l'espace le point M.

Les points M formeront une certaine surface qui représente les différents états d'équilibre qui peuvent exister.

Ce sera la surface de solubilité du corps déposé. Si les sels peuvent laisser déposer plusieurs composés, il y aura une surface de solubilité propre à chacun d'eux.

Deux de ces surfaces pourront se couper suivant des lignes qui seront alors le lieu des points correspondant à des états d'équilibre de la dissolution et des deux corps solides.

Cas de sels solides. — Au lieu de dissoudre deux sels dans l'eau, on peut fondre l'un des sels, y faire dissoudre

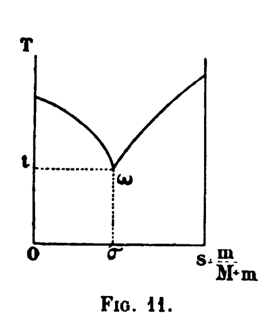


Fig. 11.

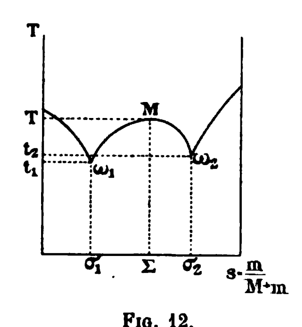


Fig. 12.

l'autre et refroidir le mélange. On se trouve encore en présence d'un système bivariant : deux composés et deux phases. On obtient alors des phénomènes semblables à ceux que nous avons déjà étudiés.

On obtient un eutectique lorsque la courbe a la forme de la figure 11.

Mais alors on porte sur l'axe des x non plus le rapport de la masse du sel dissous à celle du solvant ; mais bien le rap-

port de la masse du sel dissous m à la somme des masses du solvant M et du sel dissous, soit

$$\sigma = \frac{m}{M + m}.$$

La courbe part du point qui correspond au point de fusion de l'un des sels pour finir au point de fusion de l'autre sel.

Les mélanges de deux sels fondus ont été particulièrement étudiés par M. Henri Le Chatelier qui a montré que le cas se complique d'une troisième courbe présentant un maximum, lorsque les deux sels sont susceptibles de donner naissance à une combinaison. On obtient alors la forme donnée par la figure 12.

Cette courbe indique deux eutectiques ω_1 et ω_2 et une combinaison M.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I[1]

Bakhius-Roozeboom, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1894; — *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIII, t. XXIV, t. XXVIII; — *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1885-1889.

Carveth, *Journal of physical chemistry*, vol. II, p. 209, 1889.

Debray, *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 603, 1867; — *Id.*, t. LXVI, p. 194, 1868.

Ditte, *Annales de l'Ecole normale supérieure*, 1873.

Duhem, *Thermodynamique et Chimie*. Hermann, éditeur.

W. Gibbs, *Équilibre des systèmes chimiques*, trad. par H. Le Chatelier.

Guthrie, *Philosophical Magazine*, 5e série, vol. XVII et XVIII, 1884.

Isambert, *Comptes Rendus*, t. LXXXVI, p. 481, 1898; — *Id.*, t. LXVI, p. 194, 1868.

Labrouste, *Bulletin Scientifique des élèves et anciens élèves de la Faculté des Sciences*, 1902.

H. Le Chatelier, *Comptes Rendus*, t. XCIX, p. 786, 1884; — *Id.*, t. CXVIII, p. 709 et 801, 1894; — *Id.*, t. CXXIV, p. 1091, 1897; — *Id.*, t. CXXX, 1900. *Revue Générale des Sciences*, 30 octobre 1899.

Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 1.

Mallard et H. Le Chatelier, *Journal de Physique*, 1885.

Moutier, *Encyclopédie Frémy*, t. II, 1881.

H. Pélabon, *Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique*. Hermann, 1898.

Perrin, *Les principes*, 1903.

1. Cette bibliographie renvoie à de nombreux mémoires qui traitent d'exemples importants.

Raoult, *Comptes Rendus* de 1880 à 1884.
Roscoë et Dittmar, *Annales de Chimie et de Physique*, 1860.
Troost et Hautefeuille, *Annales de Chimie et de Physique*, 1874; — *Annales de l'Ecole normale*, 1873.
Van der Heide, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1893.
Van't Hoff, *Rapport présenté au Congrès de physique*. Paris, 1900.
Van't Hoff et Meyerhoffer, *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1897, p. 487; — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1899.

CHAPITRE II

COURBES ET SURFACES DE FUSIBILITÉ

Principe. — Nous avons vu que, lorsque l'on étudie la solubilité d'un sel dans l'autre, on obtient une courbe qui donne des renseignements précieux sur les états d'équilibre en présence desquels on peut se trouver; elle définit notamment les mélanges eutectiques et les combinaisons que peuvent donner deux sels; les eutectiques correspondant aux minima de la courbe, les maxima aux combinaisons; les concentrations auxquelles correspondent ces points donnent la composition des mélanges.

Si nous considérons maintenant deux métaux A et B et si on les fond en proportions variables de façon que l'on obtienne successivement pour 100 grammes de matière fondue les alliages contenant 0, 5, 10, ... 90, 95, 100 grammes du corps A et, par conséquent, 100, 95, 90,..... 10, 5, 0 gramme du corps B, on obtiendra des mélanges fondant à différentes températures. En agissant sous la pression atmosphérique et en prenant deux axes de coordonnées : *ox* sur lequel on porte le pourcentage de l'un des métaux, *oy* sur lequel on porte les températures, on obtient, en joignant les points obtenus pour les différents alliages, la courbe de fusibilité.

Nous verrons plus loin comment s'en fait la détermination. Examinons en ce moment l'allure que peut affecter une telle

courbe et cherchons quelles conclusions nous pourrons tirer de sa forme.

Considérons le système chimique formé par deux métaux A et B pouvant laisser déposer l'un ou l'autre des deux métaux à l'état pur. On aura la forme de courbe ci-contre, la courbe ωA correspondant au dépôt du métal A, la courbe ωB à celui du métal B. Chacune de ces deux branches de courbes part, bien entendu, du point de fusion du métal considéré. Elles se coupent en un point ω auquel correspond le mélange eutectique.

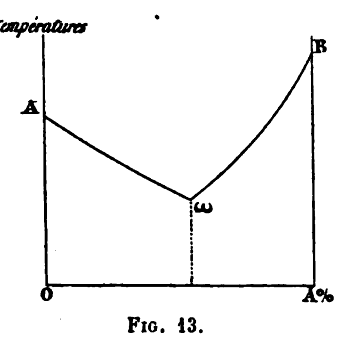


FIG. 13.

Supposons maintenant que les deux métaux A et B soient susceptibles de donner naissance à un composé défini. Suivant ce que nous avons dit pour les sels fondus, nous aurons trois branches de courbe, l'une $A\omega_1$ correspondant au dépôt du métal A; l'autre $\omega_1 M \omega_2$ correspondant au dépôt de la combinaison, laquelle est donnée par le maximum de cette courbe; et enfin la troisième correspondant au dépôt du métal B.

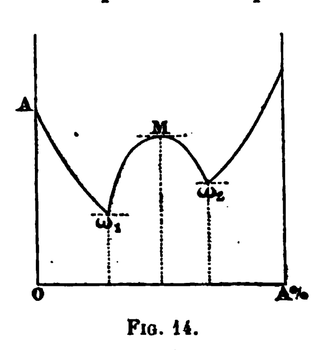


FIG. 14.

Dans les exemples que nous venons d'examiner, nous avons supposé que les métaux fondus n'abandonnaient pas, dans leur refroidissement, de solution solide, formée de deux métaux en proportions variables.

Ce cas est cependant très fréquent. Les courbes de refroidissement indiquent souvent plusieurs paliers tels que *a* et *b* dans la figure 15.

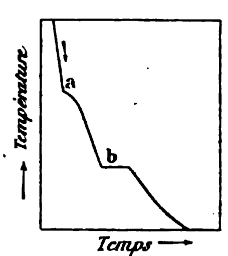


FIG. 15.

Si les deux métaux sont isomorphes, on obtient, nous le savons,

une seule espèce de solution; dans ce cas, on a une branche unique reliant les points de fusion des deux métaux.

Généralement les deux métaux A et B fondus sont susceptibles de donner naissance à deux solutions solides, l'une qui se produit dans un milieu riche en métal A, l'autre qui prend naissance dans un milieu riche en métal B.

Alors, aux courbes de fusion des métaux, on doit ajouter les courbes de fusibilité des deux solutions. Dans ces conditions, l'allure des courbes obtenues est ordinairement celle de la figure 16; les différentes branches partent, deux à deux, des points de fusion des métaux, les branches S_1, S_2 représentent les courbes de fusibilité des solutions. Les premières courbes se coupent en un point ω auquel correspond un mélange eutectique dont la composition est déterminée.

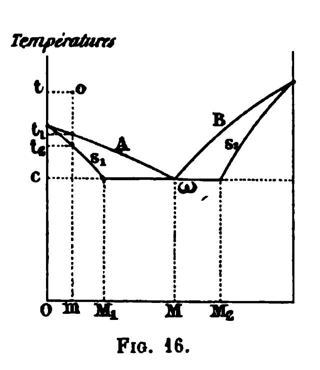


Fig. 16.

Si nous considérons un mélange de composition m à la température t (point figuratif O), lorsqu'on laisse refroidir un tel alliage, on observe deux points de solidification t_1 et t_2.

Lorsqu'on arrive à la température C, il se forme l'eutectique, qui n'est autre qu'un conglomérat des deux solutions solides correspondant aux compositions M_1 et M_2.

En résumé, les indications données par les courbes de fusibilité sont :

1° Présence de une ou de plusieurs combinaisons des deux métaux. La courbe présente un maximum ou plusieurs maxima; la composition des combinaisons est de ce fait établie ;

2° Absence de combinaison, la courbe ne présente pas de maximum ;

3° Existence d'un ou de plusieurs eutectiques qui correspondent aux minima de la courbe de fusibilité;

4° Existence de solutions solides; les courbes présentent plusieurs branches.

Ces règles ne vont pas sans exception. En effet, la détermination des courbes de fusibilité est souvent opération délicate, comme nous le verrons tout à l'heure. Il peut donc très bien se faire qu'un maximum peu accentué ne soit pas visible sur la courbe. De plus, une courbe de fusibilité peut présenter un palier plus ou moins étendu, et à ce palier peuvent correspondre plusieurs combinaisons. Nous en verrons un exemple dans la courbe de fusibilité des alliages fer-aluminium.

Il n'en est pas moins vrai que la détermination des courbes de fusibilité donne des indications précieuses.

Nous n'avons étudié jusqu'ici que les cas de deux métaux. Examinons ce qui peut arriver dans le cas de trois métaux. Supposons que les trois métaux A, B, C soient susceptibles de donner naissance à deux phases, une solution, par exemple, et un solide. On a un système trivariant.

Comme nous l'avons vu pour les sels, en étudiant un tel système, on a trois surfaces, l'une représente les états d'équilibre de la solution et du métal A, la seconde donne les états d'équilibre de la solution et du métal C. Les surfaces se coupent deux à deux, suivant des lignes qui représentent les états d'équilibre de la solution en présence de deux métaux.

Enfin les trois surfaces peuvent se couper en un même point, qui indique l'état d'équilibre de la solution en présence des trois métaux. Le mélange et la température correspondant à ce point sont parfaitement déterminés.

Nous verrons plus loin un exemple particulièrement intéressant qui a été étudié par M. Charpy.

Méthodes. — Nous savons que, si nous plongeons un thermomètre dans un corps liquide, tel qu'une dissolution saline ou un sel fondu, et si nous refroidissons ce corps de façon qu'il se solidifie, nous noterons, au point de solidification, un arrêt dans la marche du thermomètre; la température notée est le point de solidification du liquide[1].

1. Un certain nombre de matières passent de l'état liquide à l'état solide sans qu'il y ait dégagement brusque de chaleur.

Le point de fusion d'un métal ou d'un alliage est généralement plus délicat à observer, étant donné qu'il appartient généralement aux températures élevées et qu'il nécessite ordinairement l'emploi d'appareils autres que le thermomètre.

On utilise, pour la détermination des points de fusibilité, le couple thermoélectrique de M. Le Chatelier. Il ne nous semble pas inutile de donner quelques détails sur cet important appareil.

On sait que la soudure de deux métaux portée à une certaine température est le siège d'une force électromotrice dont la valeur est fonction de la température et seulement de la température.

Cette découverte, faite par Seebeck, fut utilisée, pour la première fois, par Becquerel, en vue de la mesure des températures ; Pouillet en fit une étude plus complète.

M. Henry Le Chatelier, se rendant compte de l'importance industrielle de cette méthode, entreprit une série d'expériences qui furent très concluantes et conduisirent à un type industriel définitif. En tenant compte de la force électromotrice, de l'homogénéité, de l'écrouissage et de l'altération au feu, M. Le Chatelier fut amené à adopter le couple : platine et platine rhodié à 10 0/0 de rhodium. Toutefois, le rhodium pouvait être remplacé par l'iridium, peut-être même par le chrome.

La mesure de la force électromotrice se fait à l'aide d'un galvanomètre.

On peut utiliser les galvanomètres Despretz-d'Arsonval. Mais diverses maisons, notamment la firme Siemens et Halske, construisent des galvanomètres de forme extrêmement robuste et cependant d'une grande précision.

Ces galvanomètres sont même gradués en degrés, et tous les couples, livrés par cette maison, sont sensiblement interchangeables. Ceci est extrêmement précieux, du moins pour des mesures industrielles.

Pour graduer le galvanomètre, — lorsqu'il ne porte pas de division, — il faut avoir recours à des points fixes : ébullition de la naphtaline, ébullition du soufre, ébullition du zinc, fusion de l'or, fusion du platine.

Mais le couple de M. H. Le Chatelier a, d'une façon générale, un inconvénient asssez grave : les fils cristallisent et deviennent fragiles.

Aussi nous en voudrions-nous de ne pas signaler de récents appareils dus à M. Charles Féry. Sa lunette et son télescope semblent, en effet, résoudre le problème industriel et peuvent être souvent utilisés pour la détermination des points de fusion. La méthode est basée sur la loi qu'a trouvée Stéfan en 1880 et qui lie le rayonnement calorifique des corps chauds à leur température propre. — Cette loi s'énonce ainsi :

La quantité de chaleur rayonnée par un corps noir ou par l'orifice d'un four porté à une haute température est proportionnelle à la quatrième puissance de la température absolue du corps noir ou du four.

Qui dit corps noir veut dire un corps émettant, en proportion normale, toutes les radiations lorsqu'on le chauffe, tel le charbon. Mais un four de grandes dimensions ne possédant qu'une ouverture très étroite, laissant passer les radiations, se rapproche d'un tel corps.

La lunette pyrométrique de M. Féry comprend un objectif en fluorine F (*fig.* 17) et un réticule formé par deux lames étroites et extrêmement minces de fer et de constantan, soudées à leur point de croisement et formant un couple thermoélectrique extrêmement sensible. Les deux lames sont fixées à leurs extrémités sur deux disques de laiton C et D. C'est là que l'on vient prendre le courant au moyen de deux bornes *b* et *b'*.

En visant au moyen d'un oculaire *o* le point du four dont on veut avoir la température, on obtiendra une image non seulement lumineuse, mais aussi calorifique.

Cette image influencera donc le couple extrêmement sensible. Il suffira de relier les deux bornes *b* et *b'* à un galvanomètre, lui-même, très sensible.

Examinons maintenant certains détails de construction :

Un écran en croix *c* cache les deux lames en totalité, sauf à leur point de croisement. Cette disposition a pour but de limiter la longueur des lames exposées au rayonnement et de

se mettre ainsi à l'abri des causes d'erreur provenant des dimensions de l'image objective.

Il faut, de plus, rendre les indications indépendantes de la distance qui sépare la lunette du point visé.

A cet effet, on a placé dans la lunette un diaphragme EE qui se trouve à une distance invariable de l'objectif et qui est assez grand pour que les bords de l'objectif ne servent jamais. Par là même le cône de rayons qui tombent sur la soudure du couple thermoélectrique a une ouverture constante α, quelle que soit la distance de la lentille, c'est-à-dire quelle que soit la mise au point.

Cette mise au point se fait par l'intermédiaire du pignon P.

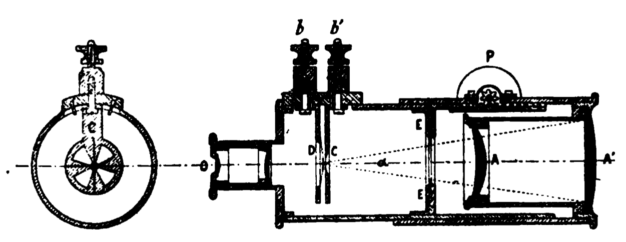


Fig. 17. — Lunette Féry.

Pour rendre cet appareil absolument industriel, M. Féry a remplacé la fluorine par un verre spécial. Le galvanomètre dont on se sert est un galvanomètre genre Siemens et Halske. L'ensemble est construit par la maison Pellin.

L'appareil que nous venons de décrire présente le grave inconvénient de ne mesurer avec quelque précision que les températures supérieures à 900°.

Pour mesurer les températures plus basses (et qui sont très importantes au point de vue industriel, notamment pour le traitement des produits sidérurgiques, cémentation, trempe, recuit, revenu, etc.), M. Féry a créé un appareil spécial, nommé télescope et qui est basé sur un principe analogue.

Le télescope doit sa grande sensibilité à l'emploi d'un miroir parabolique argenté à la face postérieure. — On ne saurait songer à faire une argenture sur la face antérieure; elle ne résisterait pas.

Les rayons réfléchis à la première surface viennent s'ajouter

à ceux réfléchis sur la face argentée et la perte par passage dans le verre est extrêmement faible. Dans la lunette il existe, au contraire, une perte énorme qui est due à la réflexion métallique des rayons de grande longueur d'onde sur la face d'incidence de la lentille objective.

La mise au point de ce télescope serait délicate, si elle ne se faisait pas au moyen d'un appareil spécial et très précis, qui fait que l'image visée est coupée en deux tant que la mise

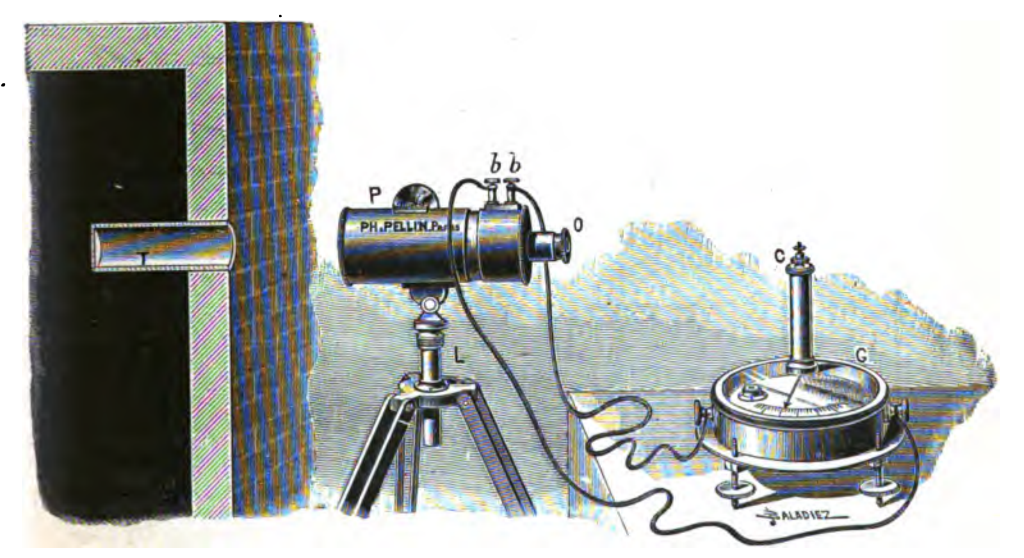


Fig. 18. — Lunette Féry.

au point n'est pas parfaite. Le télescope permet de mesurer avec grande précision les températures de 300 à 1.300°.

Ceci dit, voyons comment on peut déterminer la courbe de fusibilité de deux métaux. Il faut pour cela déterminer les points de solidification d'alliages suffisamment rapprochés ; on prendra, par exemple, les alliages de 5 en 5 0/0 ; mais on aura soin d'opérer comme suit : chaque mélange ayant servi à la détermination d'un point de solidification est soigneusement analysé; il ne faut pas, comme on l'a fait souvent, se baser sur les quantités mises en présence pour déterminer la

courbe ; nous entendons par là que, ayant fondu, par exemple, 90 parties du métal A et 10 parties du métal B et ayant obtenu un point de solidification, il ne faudra pas en déduire, quelles que soient les précautions prises pour éviter les pertes par oxydation et volatilisation, que le point trouvé est bien celui de l'alliage 90 A et 10 B; mais il sera absolument nécessaire de faire une analyse de l'alliage, et l'on attribuera le point trouvé au corps déterminé par l'analyse. Nous croyons devoir insister sur ce point, certaines erreurs ayant été commises

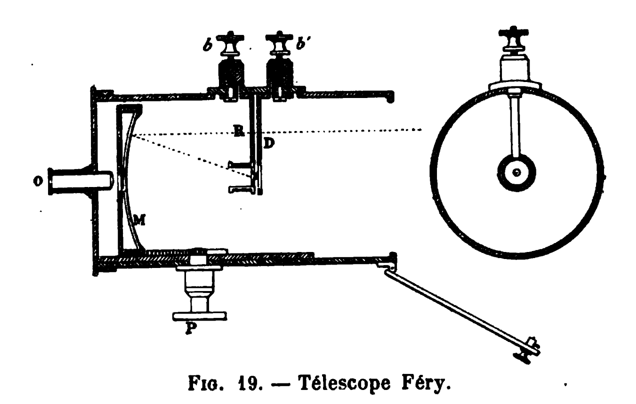


Fig. 19. — Télescope Féry.

de ce fait dans des déterminations déjà anciennes. Nous réprouvons donc complètement la méthode qui consiste à partir d'un métal pur à ajouter 5 0/0 du second métal; puis une seconde fois 5 0/0, ce qui, en théorie, donnerait un alliage à 10 0/0 de ce corps, à prendre sa température de solidification que l'on admet être celle de l'alliage à 10 0/0, et ainsi de suite. Il est de toute nécessité qu'à chaque opération corresponde un alliage parfaitement défini analytiquement parlant.

Il faut donc préparer toute une série d'alliages de 5 0/0 en 5 0/0 par exemple, et prendre leur température de solidification. Lorsque la courbe déterminée en joignant ces différentes températures sera obtenue, on devra faire des opérations intermédiaires, notamment dans le voisinage des points intéressants, de façon à obtenir, d'une façon aussi précise que possible, les maxima et les minima de cette courbe, les premiers

donnant les combinaisons, les seconds les eutectiques.

La détermination d'un point de fusibilité comporte deux opérations :

1° La préparation du mélange fondu ;

2° L'observation de la température.

Les soins à prendre pour la préparation des mélanges sont les suivants : il est d'abord nécessaire d'opérer sur une assez grande quantité de matière; plus la masse sera grande (cela jusqu'à un certain point), plus les paliers obtenus dans la courbe de fusibilité seront nets. Il faut au moins opérer sur 100 grammes de matière ; il vaut mieux en prendre 250 ou 500.

Il faut, en outre, être absolument sûr que le mélange est homogène; il est parfois impossible d'obtenir ce résultat avec les métaux fondant à haute température, du moins avec les moyens de chauffage que l'on possède dans les laboratoires. De plus, l'opération qui consiste à mélanger les métaux est parfois très délicate, les cannes en porcelaine dont on peut se servir pour ces opérations se brisant rapidement. Enfin il faut avoir soin de fondre le mélange dans des conditions telles que l'on ne puisse pas altérer sa composition; c'est ainsi qu'il faudra le chauffer à l'abri de l'action oxydante de l'air sous une couche de charbon de bois, de cryolithe, de verre, etc., et que, de plus, si le mélange peut avoir une action quelconque sur le récipient dans lequel on le fond, il faudra utiliser des creusets convenablement brasqués. Les creusets brasqués à la magnésie sont indiqués généralement.

Le mélange étant fondu, il faut en prendre le point de solidification. Si l'alliage fond à basse température, on peut se servir d'un thermomètre. Dans les autres cas, on devra se servir de la pince Le Chatelier.

Il faut d'abord placer le couple dans des conditions telles qu'aucun court-circuit ne puisse se produire entre les deux fils ; il est donc nécessaire de les séparer sur toute leur longueur. Il faut aussi que le couple soit mis complètement à l'abri de l'action des métaux constituant l'alliage.

Au début des recherches que nous avons entreprises, nous nous

sommes servis de tubes en porcelaine fabriqués en Allemagne. L'appareil complet comprend deux tubes, l'un fermé à l'extrémité, l'autre, de beaucoup plus petit diamètre, se plaçant à l'intérieur du premier. L'un des fils passe dans ce dernier tube, tandis que le second est placé dans l'espace annulaire, entre les deux tubes, et que la soudure se trouve juste à la partie basse; des pinces ou des vis placées à la partie supérieure permettent de rejoindre chaque fil au galvanomètre, par l'intermédiaire d'un conducteur de très faible résistance, sans avoir à redouter de court-circuit.

Malheureusement, un tel appareil coûte fort cher et se brise assez facilement; de plus, il est impossible d'en trouver en France, et les fabricants allemands demandent un certain délai de livraison. Nous avons dû suppléer à ces tubes et nous avons employé un système qui, bien que beaucoup plus rudimentaire, nous a cependant donné satisfaction. L'un des fils est entouré d'amiante; l'autre est enroulé autour du premier ainsi préparé, et l'ensemble est placé dans un petit tube en porcelaine de très faible diamètre, construit par la maison Chabaud suivant les indications de M. Le Chatelier. Contre ce tube et lié à lui par de l'amiante en fil, on place un premier tube en porcelaine percé de deux trous qui permettent de faire passer les fils; un tel tube, que l'on trouve aisément dans le commerce, a environ 40 centimètres de longueur.

On en place ainsi cinq à six à la suite les uns des autres, en les réunissant toujours par des frettes métalliques. On obtient de la sorte une canne suffisamment rigide, qui peut se détériorer fréquemment, mais qu'il est très facile de réparer. Les fils sont reliés à un galvanomètre, nous nous sommes toujours servis d'un galvanomètre Siemens et Halske.

Nous donnons ci-après un type d'observation (voir le tableau page 29).

Pour l'alliage 30 0/0 de nickel, 70 0/0 d'aluminium, on fait les observations suivantes : l'alliage étant fondu et rendu homogène, le couple y est plongé avec grands soins; on observe la température à chaque minute; en retranchant du nombre

de degrés obtenus dans l'opération précédente, on obtient la chute de température pendant l'unité de temps adoptée.

Cette observation montre, nettement, deux points d'arrêt dans la chute de température à 880 et à 640 degrés. Si, d'ailleurs, l'on trace, comme il est indiqué, cette courbe de refroidissement, on obtient deux paliers, le second puls apparent que le premier. Ces deux points appartiennent à la courbe de fusibilité.

En déterminant un grand nombre de points, on peut tracer, d'une façon suffisamment approximative la courbe.

TEMPS en MINUTES	TEMPÉRATURES	CHUTES de TEMPÉRATURES	TEMPS en MINUTES	TEMPÉRATURES	CHUTES de TEMPÉRATURES
0	1.070	70	9	660	40
1	1.000	60	10	640	20
2	940	60	11	640	0
3	880	20	12	620	30
4	860	40	13	590	30
5	820	40	14	560	30
6	780	40	15	530	30
7	740	40	16	500	30
8	700		17	470	

On peut aussi utiliser, comme nous l'avons dit plus haut, la lunette ou le télescope Féry.

Exemples de courbes et de surfaces de fusibilité. — Nous choisirons, d'une façon générale, des exemples qui ne trouveraient pas leur place dans le traité pratique que nous comptons publier sur les alliages. Souvent aussi, dans les autres chapitres, nous prendrons comme exemple les alliages fer-carbone.

Nous donnerons tout d'abord la portion des courbes de fusibilité des alliages aluminium-cobalt que nous avons déterminée. — On y verra l'application d'un moyen de chauffage qui peut être utile en différentes circonstances.

Courbe de fusibilité des alliages aluminium-cobalt. — La courbe de fusibilité des alliages aluminium-cobalt a pu être étudiée d'une façon très complète, jusqu'à l'alliage contenant 90 0/0 de cobalt. Au delà les alliages n'ont pas pu être fondus.

Pour les alliages contenant de 0 à 50 0/0 de cobalt, nous avons employé, comme mode de chauffage, le four Bigot. Au delà nous avons utilisé un moyen plus rapide et permettant d'obtenir des températures plus élevées, c'est l'aluminothermie. Dans un creuset en terre réfractaire, brasqué à la magnésie et de grande dimension, on place un mélange oxyde de chrome, oxyde de fer et aluminium, que l'on enflamme par la méthode indiquée par M. Goldschmidt et que nous décrirons ultérieurement à propos de certains alliages qu'elle permet d'obtenir avantageusement. Au moment où la masse entre en fusion, on y place au centre un petit creuset brasqué et porté au préalable à la température du rouge ; on ajoute peu à peu dans le grand creuset le mélange oxydes et aluminium, jusqu'à ce que le niveau atteigne le bord du petit creuset. A ce moment, on place dans celui-ci le mélange cobalt-aluminium, préparé en proportions convenables. Le mélange étant en fusion, ce qui a lieu au bout de deux à trois minutes, on y plonge le thermocouple. Voici les résultats que nous avons obtenus.

COMPOSITION DE L'ALLIAGE en cobalt 0/0	POINTS D'ARRÊT de la courbe DE REFROIDISSEMENT	COMPOSITION DE L'ALLIAGE en cobalt 0/0	POINTS D'ARRÊT de la courbe DE REFROIDISSEMENT
0	455	44,7	1.140
5,2	750 et 455	49,8	1.150
10,5	870 et 455	52,9	1.155
14,6	925 et 455	55,0	1.140
19,1	940 et 455	60,1	1.125
24,5	950 et 455	65,2	1.060
27,3	965	70,0	1.050
30,8	930	74,1	1.030
32,4	1.035	80,2	1.065
35,0	1.090	85,0	1.125
40,2	1.120	90,1	1.285

On peut ajouter que l'alliage dont la teneur en cobalt serait d'environ 95 0/0 fond au delà de 1.400°.

En traçant la courbe de fusibilité d'après les données ci-dessus, on voit qu'elle présente deux maxima, l'un correspondant à 27 0/0, l'autre à 53 0/0 de cobalt, et deux eutectiques, l'un à 30 0/0, l'autre à 74 0/0 de cobalt.

Les deux maxima indiquent les deux combinaisons $CoAl^6$ et $CoAl^2$. De plus, tous les alliages contenant entre 5 et 27,3 0/0

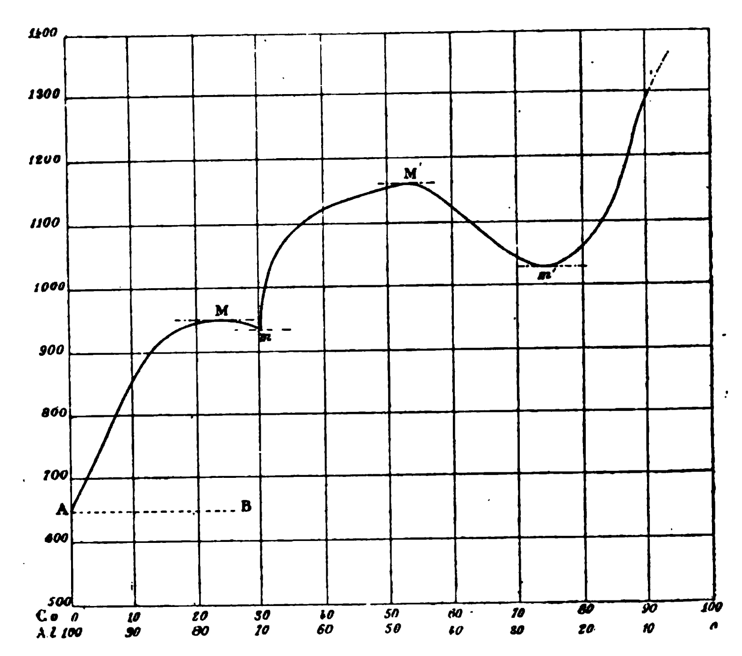


Fig. 20. — Courbe de fusibilité des alliages Al-Co.

de cobalt présentent, tous, deux points de solidification, l'un d'eux étant celui de l'aluminium pur. La courbe de fusibilité totale comprend donc la droite AB et la courbe déjà tracée.

Enfin, il y a un fait d'expérience sur lequel nous devons insister : au moment où le mélange entre en fusion, il se produit un dégagement de chaleur relativement énorme; de nombreuses étincelles sont même projetées hors du creuset où l'on opère la fusion. De plus, ce dégagement a lieu, quelles que soient

les proportions relatives de cobalt et d'aluminium. Nous nous sommes assurés, par l'expérience suivante, que ce fait était bien exact. Nous avons chauffé dans un four Bigot, qui donnait une température maximum de 1420°, une certaine quantité d'aluminium et nous y avons projeté des quantités variables de cobalt, de façon à obtenir des alliages à des teneurs différentes. Au moment où le cobalt fond, ce qui a lieu généralement quelques secondes après son introduction dans l'aluminium fondu, il se produit un dégagement de chaleur extrêmement sensible dont nous avons pu nous rendre compte en plongeant dans l'aluminium fondu un thermo-couple, dont on suit les indications au moment où l'on verse le cobalt. On voit ainsi que l'élévation de température est d'abord normale, puis on a subitement une élévation de température telle, que le galvanomètre est bloqué et que le platine et le platine rhodié fondent dans le petit tube en porcelaine. La température atteinte est donc certainement supérieure au point de fusion du platine.

A cette élévation de température, nous voyons deux causes :

1° La formation de combinaisons qui dégagent de notables quantités de chaleur;

2° La réduction par l'aluminium de petites quantités d'oxyde de cobalt préexistant dans le métal ou formé dans l'opération même.

En résumé, la courbe des alliages aluminium-cobalt (dans les limites où nous l'avons déterminée) fait prévoir deux combinaisons $CoAl^6$ et $CoAl^2$. Ces deux composés ont été retrouvés, comme nous le verrons, par d'autres méthodes.

Généralisation des indications données par les courbes de fusibilité. — Nous avons vu que les maxima des courbes de fusibilité correspondent sensiblement à des combinaisons définies, dont l'existence a été contrôlée par d'autres méthodes.

Mais nous avons déjà indiqué qu'il pouvait exister d'autres combinaisons que celles indiquées par les courbes de fusibilité.

Dans les recherches que nous avons faites sur les alliages

d'aluminium, nous avons trouvé un composé $SnAl^4$, qui se trouve dans ces conditions, la courbe de fusibilité n'indiquant que la combinaison SnAl.

La figure 21 donne les courbes de fusibilité des principaux alliages d'aluminium. La courbe des alliages fer-aluminium, déterminée par M. Roberts-Austen, possède un palier s'étendant depuis les composés à 40 0/0 d'aluminium jusqu'à ceux de 60 0/0 de ce métal. Nos recherches nous ont permis d'établir, comme nous l'indiquerons ultérieurement, qu'à ce palier correspondent deux combinaisons Fe^2Al^3 et $FeAl^3$.

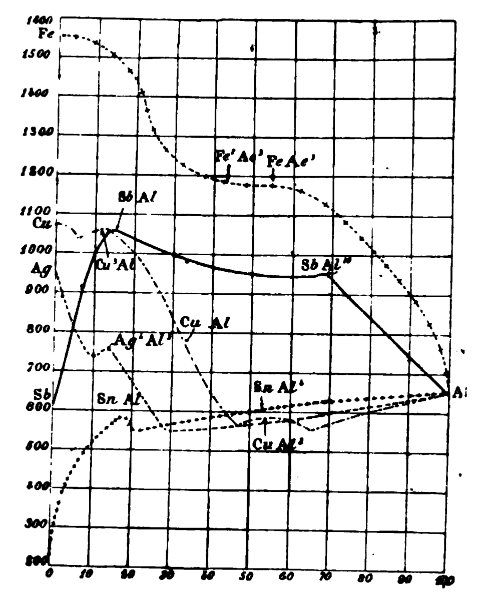


Fig. 21. — Courbes de fusibilité des principaux alliages d'aluminium.

La courbe des alliages aluminium - antimoine, tracée par M. Gauthier, présente deux maxima qui indiquent les combinaisons SbAl et $SbAl^{10}$. L'une de ces combinaisons a déjà été isolée par M. Wright ; nous avons pu obtenir l'autre. Il est à remarquer que ces alliages présentent des points de fusion extrêmement élevés.

Les alliages cuivre-aluminium ont une courbe de fusibilité qui a été étudiée par M. Le Chatelier et qui présente deux maxima, indiquant nettement les deux combinaisons Cu^3Al, $CuAl^2$. Il existe, comme nous le verrons, une autre combinaison CuAl qui n'est pas indiquée par la courbe de fusibilité.

La courbe argent-aluminium ne possède, d'après M. Gauthier, qu'un maximum voisin de 15 0/0 d'aluminium ; nous avons isolé la combinaison correspondant à ce maximum ; elle a la formule Ag^4Al^3.

Enfin, la courbe des alliages étain-aluminium, déterminée par le même savant, n'a également qu'un maximum correspondant à SnAl.

Toutes les courbes que nous venons de donner indiquent des combinaisons. Nous donnerons enfin, comme exemples de courbes, ne fournissant aucune indication de composés définis, celles des alliages étain-zinc, étain-plomb, étain-bismuth, qui se trouvent reproduites sur la figure 22.

La courbe des alliages or-argent est constituée par une droite joignant les points de fusion des deux métaux. On en doit donc conclure que ces alliages sont formés par des composés isomorphes.

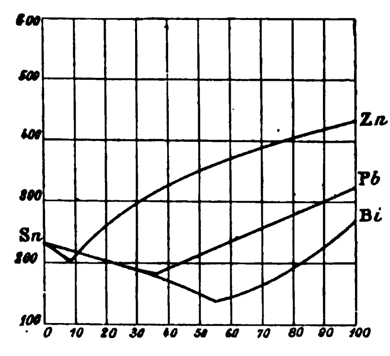


Fig. 22. — Courbes de fusibilité des alliages Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Zn.

Remarque. — La méthode de l'étude de la fusibilité des alliages n'offre pas une grande généralité; dès que l'on opère sur les métaux qui fondent à des températures élevées, on a des difficultés énormes à surmonter; en outre, il faut toujours n'opérer que sur des alliages fondant au-dessous de la température de fusion du platine; enfin, il existe des métaux qui se mélangent très mal et d'autres qui ne se mélangent pas du tout.

Nous avons été très surpris lorsque, voulant étudier les alliages aluminium-plomb, aluminium-bismuth et aluminium-cadmium, nous nous sommes aperçus qu'ils ne se mélangeaient pas.

Nous avons appris plus tard que cette remarque avait déjà été faite pour les deux premiers alliages par M. Wright. Mais, dans un très grand nombre de cas, l'étude de la fusibilité des alliages donne des indications très précieuses et elle est souvent d'une pratique aisée.

Surfaces de fusibilité : alliages plomb-étain-bismuth. — Le diagramme utilisé pour représenter les surfaces de

fusibilité d'alliages ternaires est basé sur le principe suivant :

Considérons un triangle équilatéral ABC et un point M à l'intérieur de ce triangle (*fig.* 23).

Abaissons de ce point des perpendiculaires sur les trois côtés du triangle ; la somme M*a* + M*b* + M*c* = la hauteur du triangle, A*h*.

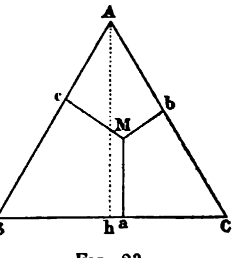


Fig. 23.

Le point M sera le point figuratif de l'alliage qui contiendra une quantité du métal A égale à M*a*, du métal B égale à M*b* et du métal C égale à M*c*. La hauteur A*h*, et par conséquent la somme M*a* + M*b* + M*c*, sera prise comme base d'unité et égale à 100.

Quant à la température de fusion de l'alliage, elle sera portée sur une perpendiculaire menée au plan BAC par le point M. Le lieu des points ainsi obtenus, en faisant varier le point M, constituera la surface de fusibilité. Il est inutile d'insister sur la complexité d'une telle méthode qui nécessite un nombre d'expériences extrêmement important.

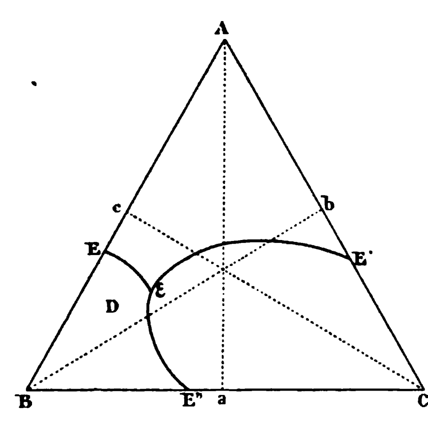


Fig. 24. — Surfaces de fusibilité des alliages Pb-Sn-Bi.

Toutefois, nous résumerons, à titre d'exemples, la détermination faite par M. Charpy de la surface de fusibilité des alliages plomb-étain-bismuth.

Soit ABC le triangle équilatéral considéré, le point A représentant le plomb; le point B, le bismuth; le point C, l'étain. La surface de fusibilité comprend trois nappes qui se coupent suivant les courbes Eℰ, E'ℰ, E"ℰ (*fig.* 24).

D'après ce que nous avons indiqué précédemment, les points E, E', E", correspondent aux alliages eutectiques binaires,

le point E à l'eutectique binaire plomb-bismuth; le point E′, à l'eutectique binaire plomb-étain; le point E″, à l'eutectique binaire étain-bismuth.

Quant au point ℰ, qui est commun aux trois courbes, c'est l'alliage eutectique ternaire dont la composition a été étudiée par M. Charpy. Cet eutectique correspond à :

Plomb	32 0/0
Etain	15,5 0/0
Bismuth	52,5 0/0
	100,0 0/0

Cet alliage fond à 96°.

Les courbes indiquent la composition des alliages qui peuvent se trouver à l'état liquide en équilibre avec deux métaux solides. C'est ainsi que la courbe Eℰ donne la composition des alliages qui se trouvent en équilibre à l'état liquide avec du plomb et du bismuth solides; E′ℰ représente les alliages en équilibre à l'état liquide avec du plomb et de l'étain solides; E″ℰ correspond aux alliages en équilibre à l'état liquide avec le bismuth et l'étain solides.

Seul le point ℰ représente l'alliage qui peut être en équilibre à l'état liquide avec le plomb, l'étain et le bismuth, tous trois à l'état solide. On peut ainsi être fixé sur la façon dont se fera la solidification dans l'un quelconque des alliages ternaires plomb, bismuth, étain.

Considérons un alliage D correspondant à un point de l'une des trois nappes de la surface ; par exemple, la nappe BEℰE″; cet alliage se trouvera en équilibre en présence de bismuth solide; au moment où commence la solidification, il laisse déposer du bismuth. Un alliage situé sur l'une des trois lignes de rencontre des surfaces, sur E′ℰ, par exemple, laissera déposer, au moment où commencera la solidification du plomb et de l'étain.

Quant à l'alliage correspondant à l'eutectique, il se solidifiera en masse laissant à la fois déposer les trois métaux,

plomb, étain, bismuth. M. Charpy a pu, de plus, tracer par interpolations graphiques les isothermes de la surface de fusibilité; elles ont été étudiées de 25 en 25°.

En résumé, la détermination des courbes de fusibilité des alliages binaires donne des indications extrêmement précieuses sur la constitution des alliages. Les maxima des courbes correspondant à des compositions définies, les minima aux eutectiques.

Quant aux surfaces de fusibilité des alliages ternaires, elles nécessitent un tel ensemble de déterminations, qu'elles ne peuvent être généralement utilisées ; d'autres méthodes permettant une étude plus facile de la constitution de ces produits.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

Boudouard, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 27, 1902 ; 29, 1903.

Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1896, p. 230.

Erhard et Schertel, *Beiblätter der Annalen der Physik und Chemie*, 1879, p. 348.

Féry (Ch.), *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 28 avril 1902; 26 mai 1902 ; — *Annales de Physique et Chimie*, décembre 1902, mars 1903 ; — *Génie civil*, 1903.

Gauthier, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1896.

Guillet, *Contribution à l'étude des alliages d'aluminium* (thèse de doctorat); — *Génie civil*, n° 25, t. 37; n°s 23 à 26, t. 41 ; — *Bulletin de la Société d'Encouragement*, août 1902.

Guthrie, *Phil. May*. 22-46, 1884.

Heycock et Neville, *Journal of the chemical Society*, 1889-1890, 1892.

Kuffperr, *Annales de Chimie et Physique*, L, p. 289.

Le Chatelier, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1895, p. 573 ; — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1894, CXVIII, p. 350, 418, 638, 709, 800 ; — *Revue générale des Sciences*, 30 juin 1895.

Le Chatelier et Boudouard, *Mesure des températures élevées*, Carré et Naud, 1900.

Roberts-Austen, *Institution of the chemical Engineers*, 1895, p. 245 et 269.

Roberts-Austen et Andrews, *Rapport présenté au Congrès de Physique*, 1900.

Roland-Gosselin, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1896.

Rudberg, *Annales de Chimie et de Physique*, XLVIII, p. 353.

Wright, *Journal of the chemical industry*, 1890, p. 945 ; 1892, p. 43.

CHAPITRE III

COURBES DE REFROIDISSEMENT

Principe. — Si l'on considère un corps porté à haute température et si on le laisse refroidir lentement, sa vitesse de refroidissement doit être constante, si le corps ne présente aucune transformation. — Si, au contraire, le produit considéré subit des perturbations intermoléculaires, telles que, par exemple, des transformations allotropiques, on pourra en retrouver des traces dans les courbes de refroidissement qui pourront présenter des points singuliers correspondant à des dégagements ou à des absorptions de chaleur.

Le principe est donc de déterminer, à des intervalles de temps déterminés, la température du corps observé ; on construira une courbe en portant sur l'axe des x les températures, sur l'axe des y les temps nécessaires pour que la température des corps baisse d'un nombre de degrés déterminé, selon la méthode adoptée par M. Osmond.

Méthodes et appareils. — Les méthodes suivies pour la détermination des courbes de refroidissement sont au nombre de trois, qui sont toutes des perfectionnements de la première :

1° Méthode de M. Osmond ;

2° Méthode de Roberts-Austen ;

3° Méthode de M. Saladin.

Nous les décrirons successivement.

Méthode de M. Osmond. — Dans la méthode de M. Osmond, un couple thermoélectrique est placé dans la masse de métal préalablement séparée en deux parties que l'on rapproche et que l'on serre fortement. Ce couble thermoélectrique est rejoint à un galvanomètre G (premier schéma de la figure 25). Le bloc AB, chauffé lentement, est refroidi doucement. Pendant ce refroidissement, on mesure, au moyen d'une bande déroulée par un appareil tel que l'imprimeur Morse, les temps qui s'écoulent entre les passages de l'index du galvanomètre sur les divisions successives de l'échelle. — La courbe est ensuite construite en prenant pour abscisses les divisions de l'échelle, et pour ordonnées les temps écoulés entre le passage d'une division à la suivante.

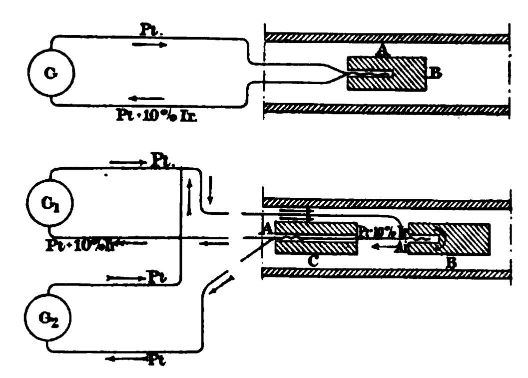


Fig. 25. — Schémas des méthodes de M. Osmond et de Roberts-Austen.

Cette méthode est extrêmement sensible ; mais une expérience est toujours longue ; il arrive un moment où l'observateur se fatigue et où les lectures sont par conséquent difficiles ; enfin la construction de la courbe est plutôt pénible.

Méthode de Roberts-Austen. — La méthode de Roberts-Austen n'est qu'une modification de celle de M. Osmond. Elle consiste essentiellement à étudier le métal non plus seul, mais par comparaison à un morceau de platine ou de porcelaine soumis, bien entendu, aux mêmes traitements thermiques.

On a (deuxième schéma de la figure 25) deux couples reliés chacun à un galvanomètre G_1, G_2 ; le premier donne la température du morceau d'acier B, l'autre, qui est placé dans le morceau de platine ou de porcelaine A donne la différence de température de l'acier et du platine.

Pour enregistrer le phénomène, on reçoit, sur une plaque sensible se déplaçant proportionnellement au temps, les rayons lumineux donnés par les deux galvanomètres. — L'une des courbes donne la variation de la différence de température entre l'acier et le platine en fonction du temps.

On déduit de ces courbes les points critiques présentés par le métal étudié.

La méthode de M. Roberts-Austen corrige d'une façon rigoureuse toutes les erreurs qui peuvent provenir d'une irrégularité quelconque de chauffage, puisque ces différences influeront en même temps sur les deux blocs. Mais le déplacement de la plaque sensible nécessite l'emploi d'un appareil délicat.

Méthode de M. Saladin. — La méthode de M. Saladin, décrite par son auteur à la réunion du 28 février 1903 du Groupe français de l'Association internationale des Méthodes d'Essais des Matériaux de Construction, a donné la solution définitive du problème de l'enregistrement des courbes de refroidissement.

M. Saladin s'est demandé si l'on ne pouvait pas supprimer la variable temps et ne considérer que les variables température du métal observé et différence de température de l'acier et du platine.

Nous donnerons d'après sa remarquable communication même la description de l'appareil qu'il créa à cet effet.

Le problème qu'il fallait résoudre pour modifier ainsi la méthode de Roberts-Austen consistait à conjuguer les deux galvanomètres de façon à ce qu'un rayon lumineux réfléchi successivement par les deux miroirs fût dévié par l'un dans le sens horizontal et par l'autre dans le sens vertical. C'était une application du principe de Lissajoux.

On a déjà fait de semblables montages, notamment avec un miroir supporté par trois pointes placées au sommet d'un triangle rectangle; mais l'application de ce dispositif aux galvanomètres très sensibles est difficile.

M. Saladin a donc projeté de faire passer le rayon lumineux sur les miroirs de deux galvanomètres ayant l'un un

axe de rotation vertical, et l'autre un axe horizontal, et en plaçant les miroirs aux foyers conjugués d'une lentille. Tout rayon lumineux issu d'un des miroirs passe ainsi évidemment sur l'autre miroir, et l'on obtient la combinaison désirée des deux oscillations. M. Saladin chercha un bon galvanomètre à axe horizontal chez M. Pellin, qui lui conseilla de garder l'axe vertical du galvanomètre et de transposer par un prisme le plan d'oscillations du rayon lumineux; ce plan horizontal se transpose aisément en un plan vertical par le passage du rayon à travers un prisme rectangle isocèle à réflexion totale disposé convenablement. La face hypothénuse est inclinée à 45° sur l'horizon, et les arêtes sont perpendiculaires à la direction moyenne du rayon lumineux. On démontre aisément cette propriété du prisme transposeur, qui est d'ailleurs employée couramment dans les appareils de projection. Elle est exempte de dispersion.

Le montage de l'appareil pour photographie des points critiques devenait très simple avec ce prisme.

Il comprend, en suivant la marche du rayon lumineux, les parties suivantes :

1° Lanterne avec collimateur projetant un faisceau lumineux parallèle sur le miroir du galvanomètre sensible actionné par le couple des différences de température;

2° Galvanomètre sensible avec miroir renvoyant le rayon à 90° dans un plan horizontal;

3° Prisme transposeur qui rend verticales les oscillations horizontales du rayon;

4° Lentille aux foyers conjugués de laquelle sont placés les miroirs des deux galvanomètres ;

5° Galvanomètre des températures avec miroir renvoyant le rayon à 90° dans le plan horizontal ;

6° Objectif recevant le faisceau lumineux et faisant sur un écran l'image du point de la source lumineuse. On peut mettre cet objectif avant ou après le galvanomètre, mais en tous cas très près du miroir;

7° Écran en verre dépoli pour suivre à l'œil le phénomène ou plaque photographique pour l'enregistrer.

La lanterne contient une lampe à acétylène ou à incandescence dont la lumière est projetée par un condensateur sur un diaphragme. Ce dernier porte une fenêtre à deux fils croisés pour la mise au point ou un très petit trou pour l'inscription photographique. Ces deux orifices sont percés sur un même coulisseau, et l'on peut substituer l'un à l'autre très exactement grâce à un cran d'arrêt bien réglé. Devant ce coulisseau est placé un objectif de projection à tirage réglable ; son foyer principal est placé au point lumineux formé par la fenêtre, il émet donc un faisceau lumineux parallèle.

Les galvanomètres sont du type Desprez-d'Arsonval à fil de torsion vertical, bien amorti. Le miroir ordinaire est remplacé par un petit prisme à réflexion totale d'environ 10 millimètres de hauteur, contre-balancé par un petit poids, les arêtes du prisme étant parallèles à l'axe vertical de suspension. Les miroirs plans argentés donnent de moins bonnes images ou sont d'un entretien difficile, si on emploie la face argentée extérieurement.

Le galvanomètre sensible donne sur l'écran une déviation verticale de 5 à 6 millimètres par degré du couple platine iridié. Le galvanomètre ordinaire donne 15 millimètres environ par 100° entre 400 et 900°.

La tension des fils est telle que les bobines mobiles font environ 25 oscillations doubles par minute, la bobine étant en circuit ouvert.

En suivant avec un petit écran la marche du rayon lumineux, on règle facilement les diverses lentilles pour obtenir une bonne image. On peut, si on veut, inscrire les temps en interrompant périodiquement le faisceau lumineux au moyen d'un écran commandé par une horloge.

Appareil de M. Henry Le Chatelier. — M. Henry Le Chatelier[1] a considérablement simplifié cet appareil en adoptant le dispositif suivant : les deux galvanomètres sont placés aux extrémités de deux barreaux aimantés rectilignes et

1. *Revue de métallurgie*, février 1904.

horizontaux (*fig.* 26). Le prisme à réflexion totale repose sur les aimants et au milieu ; sa position est réglée une fois pour toutes. Chaque galvanomètre porte un miroir de gran-



Fig. 26. — Galvanomètre double Le Chatelier.

deur telle que le rayon lumineux ne sorte pas hors des miroirs. Le tout est placé dans une boîte métallique possédant trois vis calantes et fermée par une glace à l'avant. Enfin la glace porte une ouverture devant chaque miroir ; dans chacune d'elles est fixée une lentille achromatique de distance focale

principale de 1 mètre ; de ce fait, un point lumineux situé à 1 mètre en avant de la première lentille donne une image à 1 mètre de la seconde.

Dans les premiers modèles, l'appareil ne portait que trois bornes pour amener les courants aux galvanomètres.

La borne centrale était fixée directement sur la boîte métallique de l'appareil qui se trouve reliée directement aux fils de suspension supérieurs des deux cadres.

Les deux autres bornes sont isolées de la boîte métallique.

Dans les appareils construits actuellement, on place quatre bornes. On n'est plus alors obligé, comme on l'était avec le

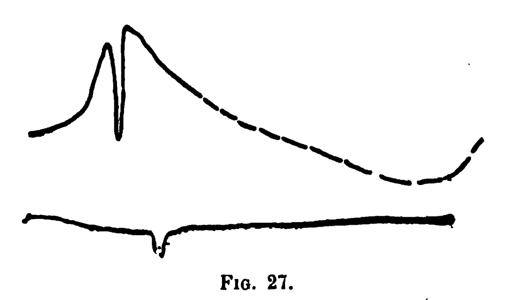


Fig. 27.

premier modèle, d'éviter tout contact dans la région chauffée entre le couple et les fils qui vont au deuxième galvanomètre et d'isoler, par là même, le couple des échantillons à étudier.

Dans son mémoire descriptif, M. Le Chatelier donne des indications sur la source lumineuse à utiliser, la graduation, ainsi qu'un dispositif extrêmement simple pour connaître la vitesse d'échauffement qui a souvent une très grande influence sur la position des points critiques.

Nous donnons ici à titre d'exemples quelques courbes déterminées par M. H. Le Chatelier au moyen de son galvanomètre double.

Les deux dernières (*fig.* 28 et 29) ont trait à un acier à outil dit *à coupe rapide.*

Dans la première de ces deux courbes (*fig.* 28), on a chauffé à une température très peu supérieure à celle du point de

transformation ; on observe alors cette même transformation au refroidissement, mais elle a lieu à une température bien inférieure à celle de l'échauffement. Le même acier a été chauffé à 1100 degrés environ et il a donné la dernière courbe (*fig.* 29).

On voit qu'au refroidissement il n'y a plus de point de

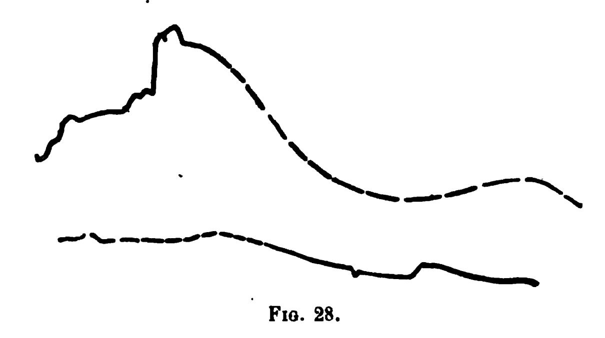


Fig. 28.

transformation. Ce fait, signalé pour la première fois par M. Osmond, est le principe même du traitement de ces nouveaux aciers à coupe rapide.

Appareils de chauffage. Fours à chauffage électrique. — Le

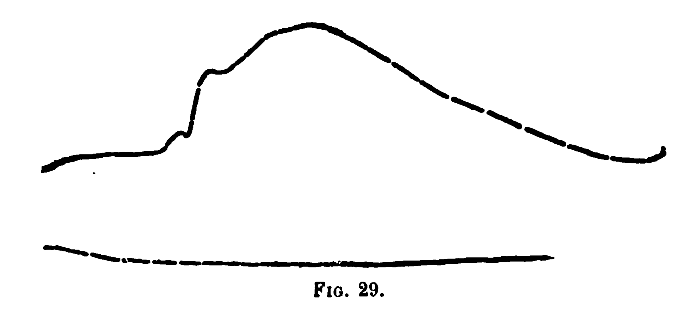


Fig. 29.

moyen de chauffage le plus simple et le plus pratique pour étudier les courbes de refroidissement réside dans l'emploi des fours à chauffage électrique. Nous en donnerons la description ; car ils doivent être spécialement utilisées pour la détermination des courbes d'échauffement et de refroidissement des aciers.

Le modèle de four ordinaire à chauffage électrique comprend un tube en terre réfractaire, autour duquel se trouvent enroulés des fils de platine, dans lesquels on peut faire passer un courant électrique ; les dimensions de ces fils sont déterminées d'après la source d'électricité dont on dispose, les températures et les vitesses de chauffe que l'on veut obtenir. On enroule généralement ces fils autour du tube en terre réfractaire, puis on recouvre le tout de plusieurs couches de cordon d'amiante et on fait une enveloppe très épaisse en cette matière, enfin le tout est garni soit de métal, soit de terre réfractaire.

L'avantage d'un tel four est que l'on peut, très aisément, régler la température, et surtout la maintenir constante, ce qui est assez délicat avec le gaz ; enfin le coût du chauffage électrique, dans ces conditions, n'est pas beaucoup plus élevé que celui du gaz.

Malheureusement le platine porté à température élevée se volatilise et surtout s'altère très rapidement, lorsqu'il se trouve en contact avec les produits contenant de la silice.

M. Guntz, d'après les expériences qu'il a publiées dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (t. XXVII, p. 153, 1902), a reconnu qu'on pouvait sans inconvénient porter le platine à haute température au contact d'aluminate de magnésie ou de chaux. Pour préparer cette brasque, on procède suivant les indications de Henri Sainte-Claire Deville, c'est-à-dire en mélangeant une partie d'alumine fortement calcinée, une partie d'alumine provenant d'une calcination incomplète de l'alun ammoniacal, une partie d'aluminate de chaux obtenu en chauffant à fusion poids égaux d'alumine et de chaux pure que l'on a eu soin de mélanger aussi intimement que possible.

Four de M. Charpy. — C'est avec un four à chauffage électrique que M. Charpy a fait l'étude méthodique de la trempe de l'acier[1]. Son appareil comprenait un tube de terre réfractaire

1. *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*, 1895.

de $0^m,600$ de longueur et $0^m,025$ de diamètre intérieur, destiné à recevoir les pièces qui doivent subir un traitement calorifique.

Autour du tube, on a monté en dérivation quatre fils de platine de $0^{mm},5$ de diamètre et 7 mètres de longueur environ, deux fils sont enroulés directement sur le tube de terre et



Fig. 30. — Installation complète d'un four Charpy.

sont recouverts d'une feuille d'amiante, sur laquelle sont enroulés les deux autres fils.

Autour de cet ensemble, on a enroulé plusieurs couches de cordon d'amiante, et finalement on a placé le tube au centre d'un cylindre de laiton que l'on a rempli d'amiante dans l'espace qui est resté vide.

M. Charpy, désirant obtenir la trempe dans des conditions parfaitement définies, donna à son four une disposition telle que, d'une part, il pouvait tourner autour de son axe et que, d'autre part, il pouvait prendre des positions inclinées variant

entre 0 et 90°, afin de faire tomber le métal, chauffé à une température très bien déterminée dans un bain de trempe sans qu'il y ait de perte de chaleur appréciable.

A cet effet, le cylindre en laiton qui entoure le tube est fermé par deux plaques en même métal, et l'on y visse deux tubes en bronze qui forment le prolongement du tube en terre. Ces tubes, qui forment tourillon, tournent dans des colliers en acier.

Le courant arrive au fil de platine par deux disques métalliques, qui sont en contact avec des ressorts, lesquels sont reliés à la source d'électricité.

Une circulation d'eau a lieu au moyen d'un conduit enroulé en spirale autour des tubes en bronze et, notamment, près des collecteurs.

Le mouvement de rotation du tube autour de son axe est donné par l'intermédiaire d'une poulie montée sur une vis qui vient en prise avec un engrenage monté sur l'un des tubes. La poulie est réunie par une courroie à un petit moteur électrique.

D'autre part, le cadre métallique qui supporte le four possède deux tourillons, lesquels viennent se placer dans deux paliers placés à poste fixe sur une table convenablement échancrée ; de cette façon, tout le four peut osciller autour d'un axe horizontal, perpendiculaire à l'axe du tube, et prendre toutes les dispositions entre 0 et 90°. Lorsque le four est placé dans la position horizontale, deux taquets, rejoints par un petit bâti métallique à la table, permettent de maintenir le tout dans une position définie et d'établir d'une façon convenable les contacts. Un tel four est utilisé pour les études précises de trempe, il nous a servi, notamment, à d'importantes expériences sur la trempe des aciers spéciaux au nickel, manganèse, chrome, etc. [1]. La photographie que nous reproduisons montre l'installation que nous avons faite au laboratoire des usines de Dion-Bouton. On y remarquera le four lui-même placé sur

1. *Les Aciers spéciaux. Aciers au nickel, manganèse et chrome*, par M. Léon Guillet. Vve Dunod, éditeur.



une table échancrée pour permettre le mouvement d'inclinaison du four, le petit moteur électrique qui transmet son mouvement au four lui-même. D'autre part, un interrupteur, placé contre le mur et au-dessus de l'ensemble, permet d'envoyer le courant dans deux lignes distinctes ; la première, qui alimente le moteur, passe par un rhéostat permettant de faire varier la vitesse de rotation ; la seconde arrive à un commutateur, placé sur la table qui est située le plus en avant, et permet d'envoyer le courant dans des résistances qui sont placées au-dessous de cette table, afin d'avoir le minimum d'encombrement. Un second commutateur, que l'on voit en avant du premier et à l'extrémité droite de cette même table, permet de faire varier les résistances à travers lesquelles passe le courant et, par conséquent, de faire varier l'intensité de celui-ci. Cette intensité est, d'ailleurs, donnée par un ampèremètre placé sur la table.

D'autre part, on remarquera les fils du couple thermo-électrique qui sortent du four et sont réunis à un galvanomètre Siemens et Halske placé sur l'autre table. On a donc devant soi les deux appareils importants : celui permettant de faire varier l'intensité du courant allant aux fils de platine, c'est-à-dire la température du four, et le galvanomètre qui indique, à chaque instant, cette température.

Inconvénient des fours à chauffage électrique au moyen de fils de platine. — Avec un four tel que celui que nous venons de décrire, il est dangereux de dépasser une température de 1200°; car, les fils de platine, dans ces conditions, se détériorent très rapidement.

Cela provient de trois causes :

1° Le contact de la spirale avec la surface du corps qu'elle doit chauffer est très imparfait, lorsque l'on utilise un fil rond; la transmission de la chaleur se fait d'une façon défectueuse; il faut donc que le fil de platine soit à une température plus élevée que le corps que l'on chauffe. On est, par là même, obligé de porter le fil à une température bien supérieure à celle qu'on veut obtenir dans le four;

2° Si le fil de platine vient à adhérer en certains endroits du tube, la chauffe du four devient irrégulière ; il peut même se produire dans le fil des surchauffes locales qui dépassent le point de fusion du platine, le four est complètement détérioré et sa réparation est des plus difficiles, si ce n'est impossible ;

3° Le platine se trouve en contact avec la terre réfractaire, constituant le tube du four ; si on dépasse même une température bien inférieure à celle de fusion du platine, il peut y avoir détérioration du four, par suite, notamment, de formation de siliciure fusible.

Perfectionnement apporté par la maison Heraeus. — La maison Heraeus de Hanau-sur-Mein, qui s'est créé un nom dans l'industrie du platine, et qui, notamment, a lancé les appareils platine-or pour la concentration de l'acide sulfurique, s'est adonnée à la construction des fours à chauffage électrique et vient d'apporter dans leur construction de très importants perfectionnements.

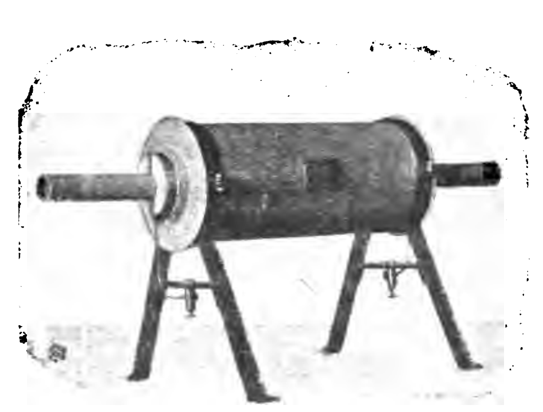


Fig. 31.

Au lieu d'utiliser du fil de platine, elle emploie des feuilles de ce même métal. De nombreuses expériences ont montré qu'une feuille de platine, dont 1 décimètre carré pèse environ 15 grammes et dont l'épaisseur est de 7/1.000 de millimètre, convient le mieux au but qu'on se propose. Une telle feuille est suffisamment mince pour s'adapter à la surface des corps à chauffer, tout en étant suffisamment résistante pour être enroulée en longues bandes autour des tubes en porcelaine ou terre réfractaire que l'on veut chauffer. Cet enroulement se

fait de telle sorte qu'il n'y a entre les différents tours de la bande de platine qu'un intervalle d'environ 2 à 3 millimètres non recouvert.

Un four construit de cette façon présente les avantages suivants :

1° La chaleur développée par le courant électrique dans une spirale de ce genre passe presque totalement et aussitôt dans le tube, par suite de la ferme adhérence et du peu d'épaisseur de la spirale. Par conséquent, ce platine ne se trouve pas porté à une température sensiblement supérieure à celle qu'on veut avoir dans le four;

2° Le platine employé en feuille pèse envion six fois moins que le fil susceptible de produire un effet analogue;

3° La répartition de la chaleur se fait d'une façon beaucoup plus égale;

4° Le réglage du four est bien plus rapide; c'est ainsi qu'avec un four à tube, dont le diamètre est de 25 millimètres, on peut obtenir en cinq minutes 1400° sans que le tube ait, le moins du monde, à souffrir de cette élévation brusque de température;

5° On peut obtenir, avec un tel four, des températures beaucoup plus élevées qu'avec ceux chauffés par des fils. Cela provient, de ce que l'échange de température est bien meilleur. La maison Heraeus garantit que l'on peut porter ces fours à une température de 1500° et que l'on peut maintenir cette température aussi longtemps qu'on le désire.

On pourrait même atteindre, dans la chambre de chauffe, la température de 1700°; mais on n'ignore pas qu'aucune matière susceptible de constituer les tubes ne peut résister à une température supérieure à 1500°. La maison Heraeus, dans les renseignements qu'elle a bien voulu nous communiquer sur ces fours, parle bien d'une matière fabriquée par la manufacture royale de porcelaine de Berlin, qui, quoique légèrement éprouvée par des températures supérieures à 1550°, résiste encore à des températures d'environ 1700°; mais, entre 1500 et 1600°, elle présente ce grave inconvénient que le

tube devient conducteur électrique; dans ces conditions, il se produit des phénomènes d'électrolyse, et la spirale de platine est rapidement détruite, sans doute par absorption de silicium. Les tubes de magnésie fondue se comportent de même.

On peut, toutefois, ajouter que, si on voulait utiliser des fours ainsi construits à des températures de 1700°, on pourrait encore le faire pendant quelque temps; les réparations seraient, d'ailleurs, assez aisées et peu coûteuses, après usure de platine.

Les principaux modèles établis par la maison Heraeus sont des fours dont la chambre de chauffe consiste en un tube de porcelaine placé horizontalement. Les dimensions du tube peuvent varier et l'on peut, de plus, dans un type déterminé, avoir une constance parfaite de chauffe, sur une longueur plus ou moins grande. Le modèle que reproduit la figure 31 est constitué par un tube de 60 centimètres de longueur et de 25 millimètres de diamètre; la spirale de platine est enroulée sur une longueur du tube de 45 centimètres; le poids du platine entrant dans la constitution du four est de 7 grammes. Pour obtenir une température de 1400 à 1500°, le courant développé est de 2000 watts. La différence de température qui existe entre deux points du tube, distants de 25 centimètres, est, au maximum, de 20° C.

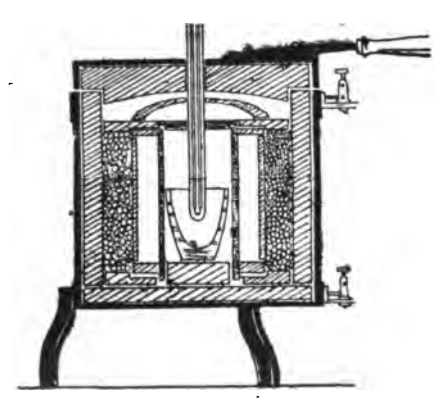


FIG. 32.

Un autre type de four, basé sur le même principe, a été construit d'après les données du professeur Holborn, de l'Institut Impérial de Physique de Charlottenbourg.

Dans ce four, un tube de porcelaine, de 50 millimètres de diamètre et 110 millimètres de hauteur, est disposé verticale-

ment et entouré par une spirale de platine; la chambre de chauffe est suffisante pour recevoir les creusets (*fig.* 32).

D'après les expériences faites, ce four ne pourrait servir que pour des températures approchant 1250°; cela provient de ce que la transmission de la chaleur est essentiellement défavorable.

La figure 32 reproduit une coupe verticale du four qui montre un thermo-couple, monté dans un tube en porcelaine, et pénétrant par le couvercle du four. Cette disposition peut être utilisée tout particulièrement pour des déterminations de points de fusion.

Le poids du platine nécessaire à la construction d'un tel four est de 5 grammes. Pour obtenir une température de 1250° C., il faut dépenser 1500 watts.

Exemples. Fers et Aciers. — L'exemple le plus frappant que l'on peut donner des courbes de refroidissement a trait aux aciers au carbone et aux aciers spéciaux.

Nous ne pouvons sans sortir du cadre que nous nous sommes assigné, étudier cette question en détail; mais nous devons cependant insister sur quelques résultats d'expériences qui ont la plus haute portée scientifique et industrielle.

Les courbes de refroidissement ont été en effet le point de départ des magnifiques recherches de M. Osmond et constituent les bases les plus solides de la théorie allotropique du fer, laquelle est d'une importance de tout premier ordre pour l'industrie et pour la science.

Ceci nous conduit, il nous semble, à étudier avec quelques détails la théorie admise aujourd'hui sur la constitution des aciers au carbone. Comme nous l'avons déjà dit, c'est à ces produits que nous nous adresserons pour avoir les exemples les plus nets concernant les différentes méthodes permettant d'étudier la constitution des alliages.

C'est à Tschernoff que nous sommes redevables du premier essai de théorie émis sur ce point. Rappelons que cet ingénieur regardait l'acier liquide comme une solution saturée de sels



cristallisables et conduisait à considérer quatre températures intéressantes : le point de fusion ; une seconde température qui en est assez voisine et au-dessus de laquelle l'acier est brûlé ; un troisième point important qui est celui auquel l'acier passe de l'état cristallin à l'état amorphe et qui correspond au rouge vif; enfin, le quatrième point, lequel se trouve au rouge sombre, est la température minimum à laquelle l'acier doit être porté pour prendre la trempe par un refroidissement brusque.

Telle est, très brièvement résumée, la théorie de Tschernoff émise en 1868 et publiée en 1876.

En 1885, parut l'important mémoire de MM. Osmond et Werth sur la théorie cellulaire des aciers qui apportait beaucoup plus de netteté dans cette question si importante de la constitution de ces produits. MM. Osmond et Werth donnent d'abord la notion de la cellule, constituée par un noyau de fer doux enveloppé d'un ciment qui est une combinaison de carbone et de fer, ayant pour formule Fe^3C.

Ce sont ces cellules, dites simples, dont la juxtaposition va former les cellules dites composées, qui auront en quelque sorte pour caractéristiques, de n'être enveloppées que de quantités fort minimes de ciment, et ce sont ces dernières qui, ne possédant pas ou peu de ciment, vont déterminer les points de faible résistance dans le métal brut de coulée.

Mais on pourra faire disparaître la plus grande partie de ces cellules en travaillant l'acier par forgeage, laminage, tréfilage, etc., à une température convenable, température à laquelle le ciment sera devenu pâteux.

Là n'est pas le seul fait intéressant de la théorie cellulaire; il en est deux autres d'une importance beaucoup plus grande.

Le premier réside dans la dissociation ou dissolution dans le fer du ciment, c'est-à-dire du carbure de fer, à une certaine température. Au-dessus de cette température, le carbone sera dissous dans le fer.

De ce fait, on peut conclure qu'à cette température le métal sera beaucoup plus homogène, et si l'on veut bien se

rappeler que l'effet de la trempe[1] est de maintenir tout au moins une partie de l'acier à l'état sous lequel il se trouvait au moment où il a été brusquement refroidi, on comprendra que la trempe rende le métal très homogène.

Mais il y a plus : si l'on considère un acier refroidi lentement, on peut en isoler, par des réactifs appropriés, des lamelles noirâtres qui correspondent à la formule Fe^3C, et on pourra voir que, dans un tel acier, la plus grande partie du carbone, si ce n'est la totalité, est sous cet état dit carbone combiné.

Si l'on trempe un acier chauffé au rouge cerise dans de l'eau à environ $+15°$, on s'aperçoit que l'on ne peut plus déceler le carbure de fer ; tout le carbone est à un état spécial uniformément réparti dans la masse : nous sommes en présence du carbone de trempe.

Faraday fut le premier à constater cet état spécial du carbone dans les aciers trempés. Caron le précisa en montrant que l'acier trempé se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acier recuit abandonne un résidu noirâtre que l'on a ultérieurement reconnu pour être le carbure de fer, Fe^3C.

De plus MM. Osmond et Werth, d'une part, M. Carnot, d'autre part, montrèrent qu'en attaquant, par l'acide azotique de concentration moyenne, suivant la méthode indiquée par Eggertz pour le dosage du carbone dans les produits sidérurgiques, un acier trempé et un acier recuit, on obtenait des colorations d'une intensité très différente, celle-ci étant singulièrement faible dans le cas d'un acier trempé[2].

Ce fait a été signalé pour la première fois par Hogg.

D'autres chimistes, notamment Abel et Muller, montrèrent

1. Il faut entendre par trempe d'un métal le traitement qui consiste à porter le métal à une température assez élevée (750° à 800° pour les aciers) et à le refroidir brusquement en plongeant dans un bain (eau, huiles, acide sulfurique, eau phéniquée, mercure, plomb fondu, etc., etc.) à température relativement basse.
2. *Chemical News*, t. XLII, p. 131, 1880.



que certains réactifs permettent d'isoler des paillettes de carbure de l'acier recuit, ce qui n'a pas lieu avec l'acier trempé.

Enfin, MM. Osmond et Werth démontrent ce fait, de toute première importance, que le carbone n'est pas le seul agent qui intervienne dans le phénomène de la trempe. La preuve de ceci était donnée par des expériences, montrant que l'on pouvait obtenir les effets de la trempe par écrouissage.

Cela semblait indiquer, d'ores et déjà, que le fer passait d'un premier état à un autre, sous lequel il était plus dur. On avait ainsi défini deux états du fer : l'état α, stable à température ordinaire; l'état β, stable à température élevée et caractéristique des aciers trempés.

Tel était, après l'important mémoire de MM. Osmond et Werth, l'état de la question. Nous exposerons maintenant les progrès effectués par la théorie dans la voie tracée par ces savants ; à cet effet, nous étudierons tout d'abord les différents états allotropiques du fer, puis les phénomènes de la recalescence.

1° *États allotropiques du fer.* — Le fer semble exister sous trois états allotropiques différents; ceci découle des différents travaux qui ont été faits successivement par MM. Pionchon, Osmond, Henry Le Chatelier et Roberts-Austen.

Les trois états allotropiques sous lesquels le fer est susceptible de se présenter ont été désignés, par M. Osmond, par les lettres α, β, γ.

Voici d'abord les conclusions auxquelles ont conduit ces travaux ; nous étudierons ensuite les diverses expériences qui les ont amenées :

Au-dessous de 740°, le fer est à l'état α;

Entre 740 et 860°, il est à l'état β.

Au-dessus de 860°, il est à l'état γ.

Empressons-nous d'ajouter qu'un quatrième et même un cinquième état du fer seraient possibles. En effet, M. Ball semble avoir observé une transformation à 1300°, laquelle a été

retrouvée par M. Curie, puis contredite par un autre savant. D'autre part, M. Roberts-Austen a annoncé un autre changement à 600°.

Laissons de côté, pour le moment, ces deux points qui n'ont pas une existence certaine et considérons seulement les trois états du fer α, β, γ.

Suivant la notation de M. Osmond, nous appellerons : A_2 (nous verrons plus tard pourquoi A_2 et non A_1) le point de 740° ; A_3, le point de 860°.

Comment a-t-on été conduit à admettre ces trois états allotropiques du fer ?

1° Si l'on examine les propriétés magnétiques du fer pur que l'on chauffe, on voit que ces propriétés s'atténuent considérablement à 740° (M. Curie, thèse de doctorat) (Voir chapitre *Magnétisme*).

2° Si l'on suit la variation de la résistance électrique d'un fer pur dont on élève peu à peu la température, on note que, tandis que cette résistance s'est décuplée quand la température a passé de 0 à 860°, elle reste sensiblement constante à cette température. Il y a donc là une propriété caractéristique (M. H. Le Chatelier) (Voir chapitre *Résistance électrique*).

3° Si l'on prend un morceau de fer et que l'on étudie, sa courbe de refroidissement, on notera des absorptions de chaleur, c'est-à-dire un ralentissement dans le refroidissement, aux températures d'environ 740° et 860° (M. Osmond).

Si, comme l'a fait M. Osmond, on prend, pour tracer la courbe de refroidissement, comme abscisses, les températures, et comme ordonnées le nombre de secondes que met l'indice du galvanomètre pour baisser de 1 division de la règle graduée, on obtient une courbe du genre de la figure 33.

Cette courbe prouve que, pour baisser de 1° dans les environs de 860°, il a fallu plus longtemps qu'à un autre moment et, par conséquent, qu'il y a eu un ralentissement dans le refroidissement.

Il en est de même à 740°, bien que le ralentissement soit beaucoup moins accentué.

Enfin, nous devons noter un très léger renflement à 680° ; à cette température correspond le point A_1, dont nous verrons l'importance tout à l'heure.

4° Enfin, l'étude des chaleurs spécifiques du fer aux différentes températures, qui a été faite par M. Pionchon (thèse de doctorat, 1886), présente des anomalies qui se traduisent par des absorptions de chaleur à peu près aux températures indiquées.

Il semble donc démontré que le fer existe bien sous trois états.

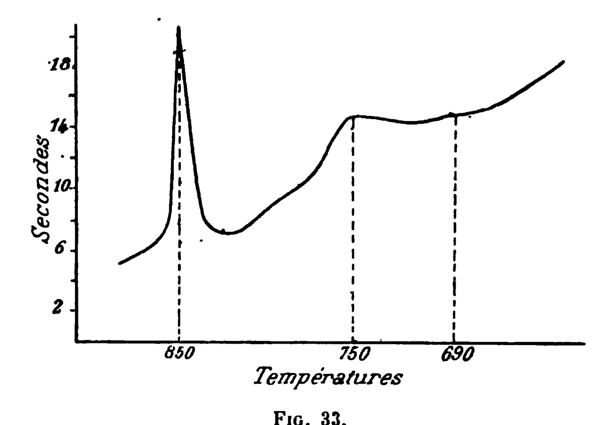


Fig. 33.

MM. Osmond et Cartaud (*Annales des Mines*, 1900), ont préparé du fer sous ces états différents en réduisant le chlorure ferreux par l'hydrogène (méthode de M. Péligot) ou par le zinc (méthode de Pommarède). Ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

Le fer à ses trois états cristallise dans le système cubique ;

Le fer β et le fer γ cristallisent identiquement ;

Le fer β ne se mélange pas isomorphiquement avec le fer α.

Il est juste d'ajouter que M. Le Chatelier n'est pas d'accord avec M. Osmond sur le système cristallin du fer γ. M. Le Chatelier pense que la forme vraie est celle d'un rhomboèdre très voisin du cube. Mais faisons remarquer que l'on n'a pas encore

isolé le fer β à l'état pur, qu'on ne l'a jamais obtenu que mélangé de certaines quantités de fer α.

Quelles sont les caractéristiques importantes du fer sous ses trois états allotropiques?

Le fer α est magnétique, le fer β et le fer γ ne le sont pas;

Le fer α et le fer β ne dissolvent pas le carbone; le fer γ est susceptible de le dissoudre.

Ce sont là les caractéristiques les plus importantes en dehors de la résistance électrique, de la malléabilité, etc., que nous étudions plus loin en détails.

2° *Influence du carbone sur les points de transformation.* — Supposons avec M. Osmond que nous prenions des aciers contenant de plus en plus de carbone et que nous en étudiions les courbes de refroidissement (*fig.* 34). Pour un acier doux (C = 0,140 0/0), la courbe présentera trois points singuliers indiquant des ralentissements :

A_3 vers 820°;

A_2 vers 720°;

A_1 vers 650°.

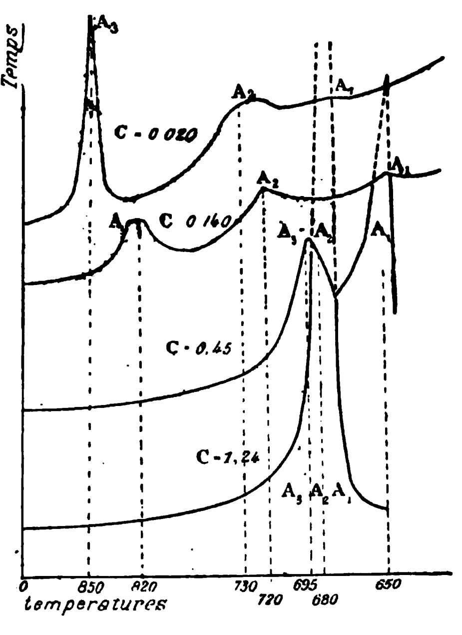


Fig. 34.

En outre, nous remarquerons que le ralentissement qui a eu lieu vers 820° n'est plus, comme dans le cas du fer pur, indiqué par un point, mais bien par un palier.

Pour un acier mi-dur (C = 0,450 0/0), un ralentissement progressif et une station. Le ralentissement progressif a lieu à 695° et comprend les point A_3 et A_2.

La station est au point A_1 vers 650°.

Pour un acier dur (C = 1,240 0/0), il n'y a plus qu'une longue station A_3, A_2, A_1, à 680° environ.

La figure 34 représente quelques courbes-types données par M. Osmond.

Laissons de côté, pour le moment, le point A_1, sur lequel nous insisterons ultérieurement, et notons qu'en ajoutant du carbone à du fer pur, nous arrivons à faire disparaître petit à petit le point A_3 et que le point A_2 ne disparaît que si l'on en ajoute beaucoup plus.

Or il est entendu que le point A_3 correspond au dégagement de chaleur qui a lieu lorsque le fer passe de l'état γ à l'état β. On voit que, si l'on ajoute du carbone, cette transformation subsiste, mais, d'une part, la température à laquelle se fait cette transformation est plus basse ; d'autre part, l'échauffement est moindre.

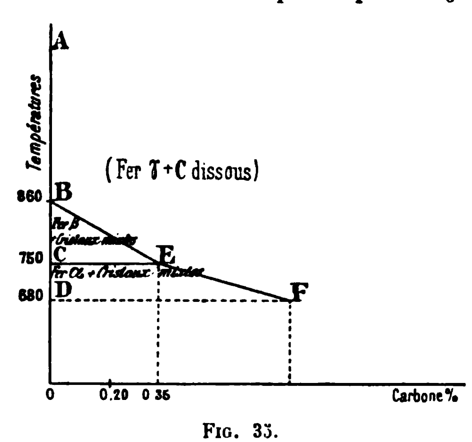


Fig. 35.

Prenons un acier contenant, par exemple, 0,200 0/0 de C (*fig.* 35), supposons-le à l'état liquide et voyons ce qui va se passer lorsqu'il va se solidifier. Lorsque nous avions du fer pur, ce fer, après s'être solidifié, se trouvait à l'état γ tant que la température était supérieure à 860° (AB) ; puis, il était à l'état β entre 860 et 750° (BC) et au-dessous à l'état α (CDO).

L'acier à 0,200 0/0 de C, après s'être solidifié, aura son carbone dissous dans le fer γ jusqu'à une température un peu plus basse que 860°, jusqu'à 830° environ, d'après les indications données par la courbe de refroidissement. A cette température, le fer va commencer à passer à l'état β.

Comme le fer β ne dissout pas le carbone, le fer γ qui reste

encore va s'enrichir en carbone ; de telle sorte que l'on aura toujours du fer γ, ce dernier ayant dissous le carbone. Plus la température baissera, plus il y aura de fer β à se déposer, et par conséquent plus le fer γ s'enrichira en carbone.

Puis on atteindra la température de 750°, et alors le fer β se transformera subitement et entièrement en fer α.

On aura alors : fer α + fer γ + carbone dissous dans ce fer. L'expérience montre que pour une teneur en carbone de 0,350 0/0 le point A_3 disparaît complètement comme point indépendant.

On admettra qu'alors le fer passe directement de l'état γ à l'état α. Donc, si l'on envisage cet acier à 0,350 0/0 de C après solidification, il sera formé de : fer γ + carbone dissous tant que la température sera supérieure à 750° ; au-dessous il sera formé de : fer α + fer γ ayant dissous le carbone, la richesse en carbone de ce fer étant de 0,350.

En résumé, à 750°, tous les alliages contenant entre 0 et 0,350 0/0 de C sont formés de : fer α + fer γ ayant dissous 0,350 0/0 de C.

Il y a, de plus, un point très important à remarquer, c'est que le fer β ne contenant pas de carbone passera entièrement à la forme α lorsque l'on arrivera à 750° ; donc, la température à laquelle le fer β se transforme en fer α est constante, quelle que soit la teneur en carbone (pour les aciers qui contiennent du fer β).

Si on laisse refroidir, au-dessous de 750°, le mélange qui est formé de : fer α + fer γ + carbone dissous dans ce fer γ, il abandonne de nouveau du fer α et la teneur en carbone des cristaux mixtes augmente jusqu'à ce qu'elle ait atteint 0,850 0/0. Alors se fait une nouvelle transformation que nous allons étudier. Mais, avant, envisageons le cas d'un acier entre 0,350 et 0,850 0/0 de C.

Cet acier liquide va d'abord se solidifier, puis il sera formé de fer γ ayant dissous tout le carbone, jusqu'à ce qu'il atteigne une certaine température à laquelle ce fer γ va se transformer, en partie en fer α ; enfin, au-dessous de ce point, on aura du fer α + des cristaux mixtes : fer γ + C dissous.

En réunissant les différents points de cette transformation pour les aciers à diverses teneurs, on a le diagramme de la figure 35 qui constitue l'une des parties les plus intéressantes du diagramme de Roozeboom [1] sur lequel nous aurons à revenir dans le chapitre XV.

On a donc sur la figure quatre zones :

La première, au-dessus des droites A B E F donne pour les aciers la composition : fer γ + carbone dissous ;

La deuxième, formée par le triangle BCE, donne pour les aciers la composition : fer β + cristaux mixtes (fer γ + C) ;

La troisième, formée par le trapèze CEDF, donne pour les aciers la composition : fer α + cristaux mixtes (fer γ + C);

La quatrième zone correspond à un nouveau phénomène que nous allons étudier.

En résumé, BE est le lieu des points A_3; CE est celui des points A_2 ; EF, celui des points A_3,A_2 ; DF, celui des points A_1 ; et enfin FF', celui des points A_3, A_2, A_1.

3° *Phénomène de la recalescence, carbure de fer, cémentite.* — En étudiant les courbes de refroidissement des aciers à différentes teneurs de carbone, nous avons noté un point vers 680° caractérisé par un échauffement important, d'autant plus important que la teneur en carbone est plus élevée.

Ce point, dans la notation de M. Osmond, est désigné par A_1.

Ce phénomène de grand retard au refroidissement pour les aciers est connu depuis fort longtemps ; ce retard au refroidissement s'accuse même par une élévation de température.

Des observations ont été faites par Gore et Barrett sur un acier dur, qu'ils ont chauffé petit à petit jusqu'au rouge vif. A une certaine température, on a remarqué un ralentissement très brusque dans la dilatation et, d'autre part, l'éclat du métal diminuait subitement. Si, au lieu d'observer ces faits à l'échauffement, on les observe au refroidissement, c'est-à-dire sur une barre qui a été portée à 900° environ et qu'on laisse refroidir lentement, on observe les phénomènes inverses, c'est-à-dire

1. Société d'Encouragement. *Contribution à l'étude des alliages.*

une augmentation subite de la dilatation et de l'éclat. Ces phénomènes sont beaucoup plus sensibles au refroidissement qu'à l'échauffement parce qu'ils sont beaucoup plus brusques[1]. Il arrive même que la contraction et la chute de température peuvent être momentanément renversées; c'est l'augmentation d'éclat qui a fait donner à ce phénomène le nom de *recalescence*. Nous avons vu que, dans l'étude du refroidissement de barres d'acier d'après la méthode de M. Osmond, ce phénomène est fortement accusé dans les courbes. Mais, suivant que l'on observe le phénomène au refroidissement ou à l'échauffement on ne retrouve pas tout à fait la même température. Malgré cela le phénomène est bien le même. En effet, MM. Osmond, Howe et Brinell n'ont jamais pu obtenir la recalescence au refroidissement, s'ils ne l'avaient pas obtenue auparavant à l'échauffement.

De plus, M. Osmond a montré que la température à laquelle se produisait le phénomène de la recalescence à l'échauffement est d'autant plus basse que la vitesse d'échauffement est plus lente et, dans les mêmes conditions, d'autant plus élevée au refroidissement.

Si donc on soumet une barre d'acier à un échauffement aussi lent que possible, on arrivera à avoir les températures de la recalescence à l'échauffement et au refroidissement très voisines.

Cette température est de 710° dans l'échelle des températures où le point de fusion de l'or est de 1045° [2].

Qu'est-ce donc que le phénomène de la recalescence?

On sait, depuis quelques années, que le fer et le carbone peuvent se combiner pour donner un carbure de fer Fe^3C que l'on a nommé la cémentite, parce que, comme nous le verrons, il prend naissance en quantités notables dans une cémentation suffisamment profonde.

Cette cémentite est obtenue, comme nous l'avons indiqué, par traitement des aciers recuits ou des fontes blanches par les acides.

1. M. H. Le Chatelier, *État actuel des théories de la trempe de l'acier* (*Revue générale des Sciences*, 15 janvier 1897).
2. M. H. Le Chatelier, *Revue générale des Sciences*, 15 janvier 1897.

D'autre part, Margueritte a isolé ce carbure de fer Fe^3C en chauffant au rouge naissant de l'oxyde de fer très divisé dans de l'oxyde de carbone.

Enfin, on peut l'obtenir dans des conditions qui ont été déterminées par M. Moissan, au moyen du four électrique. Mais il n'est pas possible d'avoir directement ce carbone en mettant le fer fondu en présence de carbone; ceci s'explique aisément, comme nous le verrons. Il est, au contraire, très facile d'obtenir, dans les circonstances analogues, le carbure de manganèse, Mn^3C, ainsi que l'a montré Hautefeuille.

L'existence de cette cémentite ne saurait donc être mise en doute. Parmi les propriétés de ce composé, la plus intéressante est, sans nul doute, la suivante : chauffé à 700°, il se dissocie en fer et carbone. Ceci explique pourquoi il n'est pas possible de le préparer par fusion du fer en présence de carbone.

D'autre part, on voit que la température à laquelle a lieu cette dissociation correspond justement au point A_1.

Prenons un acier à une certain teneur en carbone, inférieure à 0,850 0/0. A la température ordinaire, cet acier sera formé de fer α et de cémentite. Cette cémentite ne sera pas dissoute puisque le fer α ne dissout ni carbone, ni carbure. On verra ultérieurement qu'elle forme avec le fer α un eutectique semblable au cryohydrate. Élevons la température : lorsque nous atteindrons environ 710°, la cémentite va se dissocier en fer et en carbone. Une partie du fer passant à l'état γ va dissoudre le carbone, l'autre partie du fer restera à l'état α.

Et ce sera le carbone provenant de la dissociation de la cémentite qui créera lui-même le fer γ nécessaire pour le dissoudre[1].

On sait déjà ce qui se passe aux températures supérieures.

En résumé, le point A_1 correspond à la dissociation de la cémentite. Il sera évidemment d'autant plus accentué dans la courbe de refroidissement que cette matière sera en plus

1. M. Osmond nous donnait, à ce sujet, un exemple très saisissant et faisant bien comprendre ce qui se passe ici: lorsqu'on ajoute du sel marin à de la glace, il se produit la quantité d'eau liquide nécessaire pour dissoudre ce chlorure de sodium.

grande abondance et, par conséquent, que la teneur en carbone sera plus élevée.

Cette transformation n'est pas instantanée, bien entendu. Elle commence à une certaine température, passe par un point où la vitesse de transformation est maximum et finit à une autre température.

L'intervalle compris entre les deux températures extrêmes entre lesquelles le phénomène se passe est dit : « intervalle critique ».

On voit l'importance de la détermination des courbes de refroidissement dans les fers et aciers.

Bien que la question soit beaucoup moins avancée pour les alliages de cuivre, nous montrerons, dans le second volume de cet ouvrage, quel intérêt cette détermination présente aussi pour certains de ces alliages, notamment pour les bronzes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

Ball, *Iron and Steel Institute*, 1890 et 1891.

Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1895.

Guillet, *Génie civil*, t. XLII, 1903, Nos 23 et 24.

Guntz, *Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 153, 1902.

Le Chatelier, *Revue de métallurgie ;* février 1904. — *Revue générale des Sciences*, 15 janvier 1897.

Léon Lévy, *Commission des Méthodes d'essais*, 6 avril 1895.

Osmond, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, CIV, CVI, CX, CXII, CXIII et CXVIII; — *Etudes métallurgiques* (*Annales des Mines*, 1888); — *Iron and Steel Institute*, 1890, p. 38 ; — *le Fer et l'Acier* (Lumière électrique, 1890) ; — *Mémorial de l'artillerie de marine*, 1887 et 1891 ; — Rapport à la Commission des Méthodes d'essais, 10 octobre 1892.

Roberts-Austen, *Métallographist*, 1899.

Salladin, *Groupe français de l'Association des Méthodes d'essais*, février 1903.

CHAPITRE IV

LA MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE

Principe. — Lorsqu'on met en présence à l'état fondu deux métaux, il peut se produire différents cas :

1° Les deux métaux peuvent se dissoudre ;

2° Les deux métaux peuvent se combiner et donner naissance à un composé parfaitement défini ;

3° Les deux métaux peuvent se mélanger mécaniquement ;

4° Les deux métaux peuvent donner naissance à une combinaison chimique qui, elle-même, peut se dissoudre dans un des métaux.

Or on sait que les propriétés mécaniques des différents alliages dépendent essentiellement de l'état dans lequel se trouvent les différents éléments qui les constituent.

La métallographie est assurément, de toutes les méthodes, permettant l'étude de la constitution des alliages, la plus rapide et peut-être la plus précise.

Son but est de mettre en vue les différents constituants d'un produit métallurgique.

Pour ce faire, elle procède par examen d'une surface parfaitement polie, puis attaquée par un réactif chimique approprié permettant de différencier les éléments.

Avant de décrire les appareils utilisés et d'examiner, à titre d'exemple, la micrographie des alliages fer-carbone, nous tenons à donner un court historique de la métallographie.

Historique. — L'examen microscopique des métaux remonte fort loin ; mais dans ces premières recherches on ne procédait nullement suivant la méthode que nous étudions.

Réaumur avait bien reproduit par le dessin, dans son livre sur *l'Art de convertir le fer en acier*, les grains de l'acier vus au microscope; d'autre part, plus récemment (1808), Widmanstatten avait songé, pour l'observation des météorites, à polir ces composés et à les chauffer pour produire des figures visibles à l'œil nu.

C'est, en somme, et de l'examen microscopique et du polissage des surfaces que procède la métallographie microscopique. Au commencement du siècle dernier, l'emploi du microscope se vulgarisa au moment où l'on chercha à établir les bases de la pétrographie. Nicol songea aux lames minces, Descloizeaux et Sénarmont présentèrent leurs mémoires sur la polarisation chromatique. Enfin Sorby, quelques années plus tard, en 1856, commença l'étude systématique des roches. Et l'on peut justement s'étonner que la micrographie ne naquit pas en même temps que la pétrographie. Il est vrai que les conceptions actuelles sur la constitution des alliages n'existaient pas, bien qu'on eût déjà parlé de combinaisons métalliques, surtout au moment des études de Sainte-Claire Deville, de Wohler et de leurs élèves sur la réduction de certains composés métalliques, chlorures, oxydes et autres par l'aluminium. C'est en 1864, que Sorby, après avoir étudié les fers météoriques et passant aux produits métallurgiques, jeta les premières bases de la micrographie, en donnant des procédés de polissage et d'éclairage.

Tandis que le minéralogiste anglais poursuivait ses recherches, deux savants allemands, MM. Martens et Wedding, étudiaient les fontes et les aciers. Ils obtinrent même des résultats particulièrement intéressants sur les fontes et les spiegeleisen.

En juillet 1883, l'Académie des Sciences recevait sous pli cacheté la première étude de MM. Osmond et Werth, qui tous deux, ingénieurs au Creusot, cherchaient à conduire scientifiquement leur fabrication. Ce mémoire, qui avait pour titre la *Théorie cellulaire des Aciers* et qui fut publié en juillet-

août 1883, dans les *Annales des Mines*, montrait, sous un jour nouveau l'importance que devait prendre la micrographie.

Les auteurs confirmaient la théorie émise par Tschernoff en 1867 sur la solidification des aciers ; ils établissaient notamment l'importance du ciment et jetaient les premières bases de la théorie allotropique du fer que nous avons étudiée dans le chapitre III.

Après ces recherches, qui firent justement grand bruit dans le monde scientifique comme dans le monde métallurgique, la métallographie demeura quelque temps stationnaire. Ce fut réellement en 1894, lorsque M. Osmond publia son remarquable mémoire sur *la Constitution des Aciers au Carbone* et les principes de l'analyse micrographique, que la métallographie entra dans le chemin du succès scientifique et industriel.

De nombreux savants se jetèrent bientôt dans la même voie, et les importants travaux de MM. H. Le Chatelier, Charpy, Guillemin, en France; de MM. Roberts-Austen, Arnold, Stead, en Angleterre; de MM. Howe et Sauveur, en Amérique; de MM. Martens, Wedding, en Allemagne; de M. Behrens, en Hollande; etc., etc., contribuèrent au développement de cette remarquable méthode.

Méthode. Technique de la métallographie. — Une observation comprend quatre opérations distinctes :

1° Le polissage ;

2° L'attaque ;

3° L'examen microscopique ;

4° La photographie, lorsqu'on désire conserver une trace durable de l'observation faite.

Polissage. — Il nous semble absolument inutile d'entrer ici dans le détail des diverses méthodes préconisées par les uns et les autres. Il nous paraît bien préférable de donner une technique du polissage susceptible d'être appliquée en tous les cas.

Cette opération, qui est sans contredit la plus délicate et

peut-être la plus importante de la métallographie microscopique, comprend trois phases :

1° Le découpage ;

2° Le dégrossissage ;

3° Le finissage.

Le découpage se fait de façons très différentes suivant la nature de l'objet à étudier; s'il est d'une dureté ordinaire, comme les bronzes, les aciers au carbone recuits ou bruts de forge, etc..., on pourra le découper à la scie. Si sa dureté est très grande et si l'objet est difficile à briser, il faudra employer des meules de carborundum très étroites; il faut alors utiliser une petite installation mécanique se rapprochant de la machine à polir dont nous parlons plus loin. On agira ainsi avec les aciers durs trempés, certains aciers au nickel, au chrome, au tungstène, les aciers à coupe rapide, etc. Enfin il peut se faire que le métal se brise sous un coup de marteau, il sera alors facile de produire un morceau dont l'une des faces puisse ensuite être dégrossie et polie.

Le dégrossissage consiste tout d'abord dans un premier polissage qui a surtout pour but de dresser la face si elle n'a pas été obtenue à la meule ou à la scie. Les meules émeri ordinaires, ou mieux les meules en corindon ou en carborundum, ou encore des limes très dures seront utilisées.

Cette opération comporte ensuite un polissage effectué suivant les procédés utilisés dans l'industrie, c'est-à-dire en faisant passer l'échantillon sur meules garnies de différents émeris, jusques et y compris les potées les plus fines. On peut déjà, avec une grande habileté, obtenir des surfaces d'un très beau poli ; encore ne faut-il pas chercher à travailler sur des surfaces ayant plus de 5 à 6 centimètres carrés.

La phase du finissage est, sans contredit, la plus délicate ; mais il faut toutefois ajouter que M. Henry Le Chatelier a rendu un très grand service aux métallographes en indiquant une méthode qui permet de la simplifier considérablement. Cette façon de procéder consiste essentiellement dans la préparation des produits qui doivent servir à polir. M. Le Chate-

lier utilise la méthode indiquée par M. Schlœsing pour l'analyse des kaolins, laquelle permet d'obtenir des grains d'une grosseur rigoureusement constante.

Les poudres à classer sont d'abord lavées à l'eau acidulée par un millième d'acide azotique ; cette opération a pour but de dissoudre les carbonate et sulfate de chaux, ainsi que les autres sels qui pourraient se précipiter avec les produits à utiliser. On agite la masse; on laisse déposer quelque temps, et l'on siphonne le liquide clair qui surnage ; on lave ensuite à plusieurs reprises à l'eau distillée. On s'aperçoit que la matière dépose avec beaucoup moins de rapidité et que l'eau qui surnage en entraîne toujours un peu.

On ajoute alors 2 centimètres cubes d'ammoniaque par litre de liquide, on agite et on fait des décantations à des intervalles fixes et en ayant soin d'éviter toute agitation dans la masse. M. Le Chatelier a employé tout d'abord un siphon recourbé en crochet pour éviter justement tout mouvement et il a pu ainsi traiter à la fois 10 grammes de poudre dans un flacon d'un litre et siphonner les 9 dixièmes du liquide sans produire la moindre agitation du dépôt. Depuis M. Le Chatelier préfère utiliser une longue éprouvette dont la base forme un angle d'environ 45° et est percée d'un trou, le sommet est terminé par un tube étroit auquel on adapte un caoutchouc que l'on peut fermer avec une pince semblable, par exemple, à celle utilisée pour les pipettes de Mohr. Avec un tel appareil, c'est la poudre qui se trouve au fond qui s'écoule la première ; on peut, en manipulant convenablement la pince, en extraire la quantité que l'on désire.

Quelle que soit la méthode employée, on opère des décantations aux intervalles de temps suivants : un quart d'heure ; une heure ; quatre heures ; seize heures et trois jours.

Il ne faut pas songer à utiliser le dépôt obtenu après un quart d'heure de repos ; avec celui d'une heure on peut commencer le polissage.

La poudre obtenue entre une heure et quatre heures convient très bien pour les métaux d'une certaine dureté, comme les

aciers et les fers ; enfin celle obtenue après trois jours de dépôt

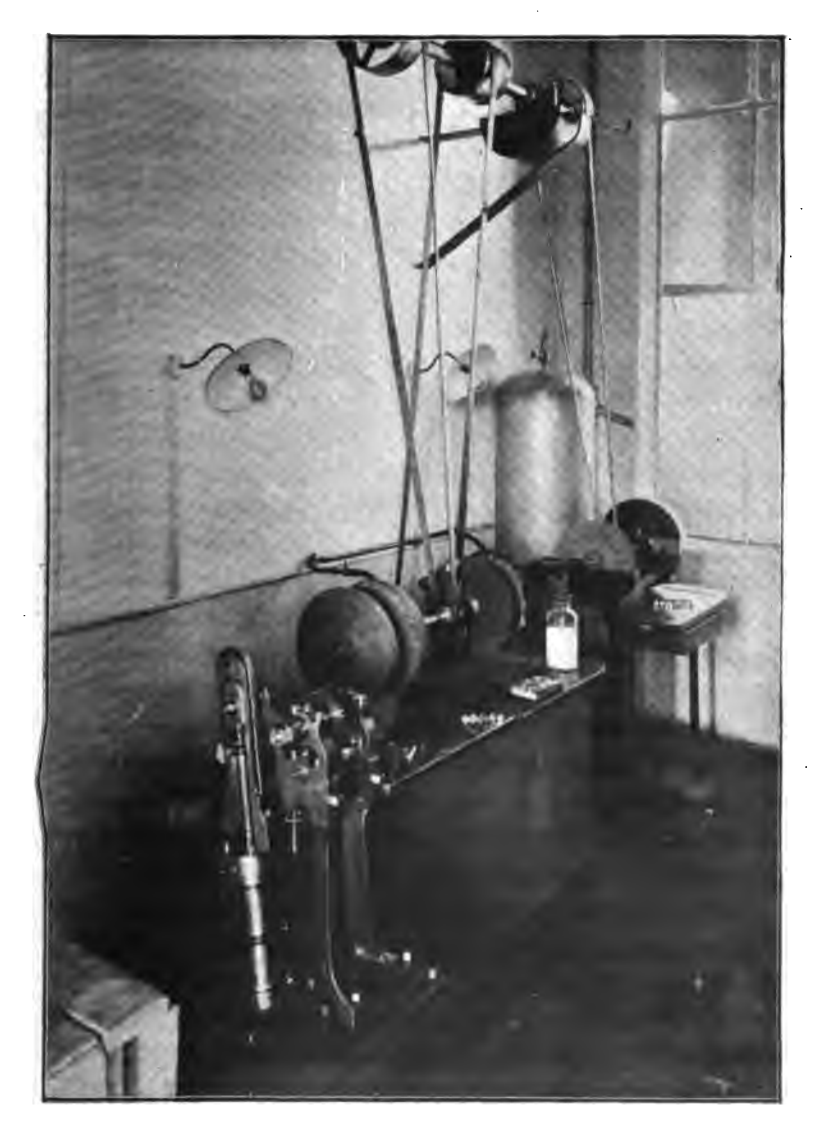


Fig. 36. — Installation du polissage dans les laboratoires des usines de Dion-Bouton.

est excellente pour les produits demi-durs et doux, bronzes, antifrictions, alliages d'aluminium riches en ce métal, etc...

D'ailleurs, il n'est nullement besoin, pour obtenir ce dépôt final, d'attendre trois jours ; il suffit de neutraliser l'ammoniaque que l'on a ajoutée à la liqueur par de l'acide acétique. Dans ces conditions, le dépôt se fait avec grande rapidité.

M. Le Chatelier a, d'ailleurs, indiqué la liste des matières qui lui ont donné les meilleurs résultats en utilisant la méthode qui vient d'être décrite. Ce sont :

1° L'alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal ;

2° La potée d'émeri du commerce ;

3° L'oxyde de chrome obtenu par calcination du bichromate d'ammonium ;

5° L'oxyde de fer préparé en calcinant à l'air l'oxalate de fer.

La conservation de ces poudres a été pendant fort longtemps une question gênante ; tout d'abord on en a fait des pâtes au savon que l'on plaçait dans des tubes semblables à ceux utilisés pour les couleurs.

Plus tard, M. Le Chatelier préconisa un moyen beaucoup plus simple qui consiste à mettre la poudre en suspension dans l'eau, et à les projeter au moyen d'un vaporisateur ordinaire, sur l'étoffe qui doit être utilisée pour le polissage.

Ces étoffes peuvent être placées sur des disques qui peuvent tourner à très grande vitesse, les machines Grauer montées sur billes et qui peuvent tourner soit au pied, soit par transmission, sont extrêmement pratiques (*fig.* 36)[1].

Dans le modèle courant, un écrou qui se trouve à chaque extrémité de l'arbre maintient les disques en place.

M. Osmond a pensé qu'il était plus rationnel d'éviter cet écrou dans le joint duquel peut se glisser de la poussière et a préconisé l'emploi de plateaux vissés à l'extrémité même de l'arbre ; cette disposition donne, en plus, une grande surface parfaitement plane et pouvant être entièrement utilisée.

Il est de toute évidence que l'on doit avoir à sa disposition

1. Les disques que nous utilisons sont en bois parfaitement secs ; nous interposons entre le bois et le drap un disque de zinc parfaitement dressé. Un tel appareil, a une durée très longue.

autant de plateaux que l'on doit utiliser de dépôts différents.

Tout récemment, M. Le Chatelier a bien voulu nous montrer la disposition qu'il emploie pour obtenir des draps parfaitement tendus; il utilise les planches à dessin dans lesquelles des réglettes permettent de tendre le papier. Mais, dans ce cas le polissage se fait à la main.

Quoi qu'il en soit, avec ces méthodes, l'opération du finissage a été très simplifiée; il suffit maintenant, lorsqu'on possède une installation perfectionnée, de quelques minutes pour achever le polissage.

Avant de quitter la question du polissage, nous devons signaler deux cas spéciaux qui se rencontrent fréquemment. S'il est toujours possible d'obtenir, avec les métaux durs, un brillant spéculaire, cela est parfois extrêmement difficile avec des alliages mous. Aussi a-t-on cherché à tourner la question : M. Hannover proposa de fondre l'alliage que l'on veut polir sur une plaque de mica; cette opération nous a réussi dans quelques cas; mais elle nous a cependant conduit fréquemment à des échecs réitérés.

MM. Ewing et Rosenhain avaient proposé de couler le métal fondu sur une lame de verre ou d'acier poli; mais le refroidissement brusque qui a lieu ainsi peut changer la microstructure. M. H. Le Chatelier a indiqué de placer une lame de verre dans le métal fondu et le laisser refroidir.

D'autre part, un fait extrêmement curieux est le suivant : un acier est parfaitement poli, on l'attaque par un réactif susceptible de faire apparaître les différents constituants, et l'on est tout étonné de trouver de très nombreuses raies de polissage; celles-ci ont apparu par attaque; nous avons eu à ce point de vue des exemples extrêmement frappants dans l'étude que nous venons de terminer sur les aciers au silicium. Ce phénomène a d'ailleurs été signalé dernièrement par M. Betting.

Attaque de la surface polie. — La surface, présentant le plus parfait poli, doit être attaquée. Il est fort difficile de chercher à donner des méthodes générales d'attaque. Toutefois, nous croyons devoir rappeler que le réactif est destiné à

différencier les constituants du produit métallurgique considéré. Cette considération peut et doit guider dans le choix du réactif.

Il est bon aussi de ne pas oublier que la marche de l'attaque peut souvent donner des renseignements très précieux. Il faut donc avant tout qu'elle soit lente; on est ainsi conduit à utiliser des réactifs très étendus. Les différents modes d'attaque usités peuvent, ce nous semble, se réduire à trois classes :

1° Le polissage produit l'attaque, soit par lui-même, soit par l'adjonction d'un réactif chimique qui, isolé, n'a pas d'action;

2° Le réactif chimique plus ou moins étendu agit seul;

3° Le réactif, n'ayant aucune action par lui-même, agit sous l'influence du courant électrique.

Le polissage peut produire par lui-même une attaque qui reçoit alors le nom *attaque par polissage en bas-relief*. Sorby, Martens et Behrens l'utilisèrent incidemment. Mais c'est à M. Osmond que l'on en doit l'usage systématique.

Cette méthode est entièrement basée sur ce fait que les différents éléments d'un corps non homogène tendent à s'user inégalement. On peut ainsi faire apparaître la structure de l'alliage par simple relief de certains constituants. Le polissage en bas-relief est une opération fort délicate. M. Osmond indique que, pour arriver à un bon résultat, il est nécessaire d'utiliser un substratum ayant une élasticité suffisante pour épouser toutes les petites aspérités qui se produisent et fouiller les détails. Pour cela ce savant indique plus particulièrement le parchemin qu'il tend mouillé sur une planche de bois dur. Lorsqu'on veut s'en servir, on le mouille en injectant la poudre la plus fine que l'on peut trouver; dans de nombreux cas, il vaut mieux utiliser le sulfate de calcium précipité.

La méthode qui consiste à produire l'attaque par un produit ne réagissant qu'au moment du polissage est encore due à M. Osmond. C'est dans l'action de frottement que l'on doit chercher l'explication de ce phénomène. M. Osmond a été conduit à employer l'extrait aqueux de la racine de réglisse, connu sous le nom vulgaire de coco, et préparé en laissant

macérer à froid pendant quatre heures 10 grammes de racine divisée dans 100 centigrammes d'eau et filtrant. Il est bien évident qu'un tel réactif ne possède pas une valeur constante. Il a été remplacé depuis par une solution à 2 0/0 en poids de nitrate d'ammonium.

Il est certain que de tous les modes d'attaque le plus usité est celui qui consiste à utiliser un réactif étendu; nous avons déjà dit que la première précaution à prendre était d'éviter toute action brutale. La nature de l'alliage et sa composition pourront donner des indications particulièrement précieuses sur la marche à suivre. Il faut, d'ailleurs, bien se rappeler que, dans une étude métallographique nouvelle, la recherche d'un bon réactif est généralement longue et souvent fastidieuse; est-il nécessaire d'ajouter quel rôle important elle joue?

J'insiste en disant que, sous l'action d'un certain corps, la surface peut rester intacte; on se croit alors en présence d'une solution solide; mais tel autre réactif fera apparaître des cristaux et la première conclusion sera fausse. De plus il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer qu'on a, durant ces dernières années, un peu abusé de l'idée du composé défini; on a souvent admis l'existence de combinaisons métalliques, obtenues par l'analyse chimique; or il faut bien avouer que l'analyse chimique, sans donner absolument les résultats que l'on désire, se prête à une certaine élasticité. Aussi estimons-nous que les recherches sur la constitution des produits métallurgiques doivent toujours être accompagnées d'examen micrographique. Il ne faut pas seulement isoler un produit sous une forme plus ou moins cristalline, il faut encore l'avoir vu dans l'alliage initial. — Ce fait doit encore guider dans la façon de procéder à l'attaque. Supposons, en effet, — et nous en verrons une application plus loin, — qu'un certain réactif ait permis d'isoler un composé défini sous forme d'une poudre cristalline: ce même réactif, utilisé pour l'attaque d'une surface polie, doit montrer le constituant intact.

Une dernière méthode particulièrement intéressante est celle

qui consiste dans l'emploi d'une liqueur qui, en temps ordinaire, est sans aucune action sur le métal observé, mais qui l'attaque lorsqu'on fait passer un courant électrique. Cette façon de procéder préconisée tout particulièrement par M. Le Chatelier, peut être mise en pratique d'une façon extrêmement simple : une source d'énergie électrique permet de faire passer un courant, dont on peut faire varier l'intensité, au moyen d'une boîte à résistance, entre $\frac{1}{1.000}$ à $\frac{1}{100}$ d'ampère, sous un voltage de 4 à 5 volts. L'un des pôles de la pile est relié à une capsule en platine, laquelle sert en même temps de récipient pour la liqueur d'attaque et de cathode ou d'anode. On y verse quelques centimètres cubes du réactif que l'on veut utiliser et on place sur le fond un rond en papier filtre semblable à ceux utilisés dans les laboratoires; ce papier est destiné à former diaphragme. — On place sur ce diaphragme l'alliage à attaquer, de façon que la surface polie repose directement sur lui. D'autre part, l'autre pôle de la pile est réuni à une tige métallique, qui permettra de toucher la partie supérieure de l'échantillon. Le courant passant, l'attaque a lieu.

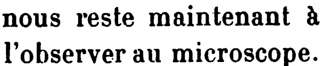
Il nous semble inutile d'ajouter que le temps d'attaque est extrêmement variable avec l'alliage à étudier, le réactif utilisé et la profondeur d'attaque que l'on cherche. Il est, la plupart du temps, de quelques secondes; il atteint parfois plusieurs minutes.

Cette méthode électrolytique présente de très grands avantages qui résident surtout dans la facilité que l'on a de régler l'attaque, et cela en faisant varier l'intensité du courant, le temps pendant lequel il passe, la dilution du réactif. Nul procédé ne saurait mieux permettre de suivre plus exactement toutes les nuances d'une attaque.

Enfin il est bon de rappeler que, parmi les réactifs qui donnent des résultats intéressants, l'air, agissant sur un point chauffé convenablement, amène des oxydations partielles et localisées qui permettent parfois de différencier les constituants d'un produit métallique. M. Stead a utilisé cette

méthode et lui a donné le nom de *méthode constitutionnelle.* M. Guillemin l'a employée pour les bronzes.

Nous avons donc obtenu une surface polie et attaquée, il nous reste maintenant à l'observer au microscope.



Examen microscopique. — Les principaux microscopes utilisés en métallographie sont :

Le microscope avec éclairage Cornu-Charpy;

Le microscope Nachet, muni de l'éclairage Guillemin-Nachet;

Le microscope Le Chatelier.





Fig. 37. — Microscope Cornu-Charpy.

Fig. 38. — Éclaireur Guillemin-Nachet.

L'oculaire éclairant de M. Cornu comporte quatre lames minces G en verre, qui sont superposées et placées à 45° audessous de l'oculaire (*fig.* 37).

Une ouverture P placée sur le côté de la boîte contenant ces

lames permet d'y faire tomber un pinceau lumineux ; une partie de ce faisceau est réfléchie par les glaces suivant l'axe de l'appareil et vient éclairer la surface métallique. Celle-ci réfléchit les rayons qui traversent à nouveau l'objectif et, partiellement, les glaces et l'oculaire, pour venir enfin frapper l'œil de l'observateur.

M. Charpy a perfectionné cet appareil au moment où il l'utilisait dans ses premières recherches micrographiques.

Sur le côté de la boîte à glaces, à la place de l'ouverture P, qui permettait l'introduction d'un faisceau lumineux, il a mis un prisme à réflexion totale qui est monté sur un tube perpendiculaire à l'axe du microscope. Par une telle disposition, le prisme pouvant tourner autour de l'axe du microscope et de l'axe du tube sur lequel il est monté, et ces deux axes étant rectangulaires, on peut, sans aucun déplacement du micros-

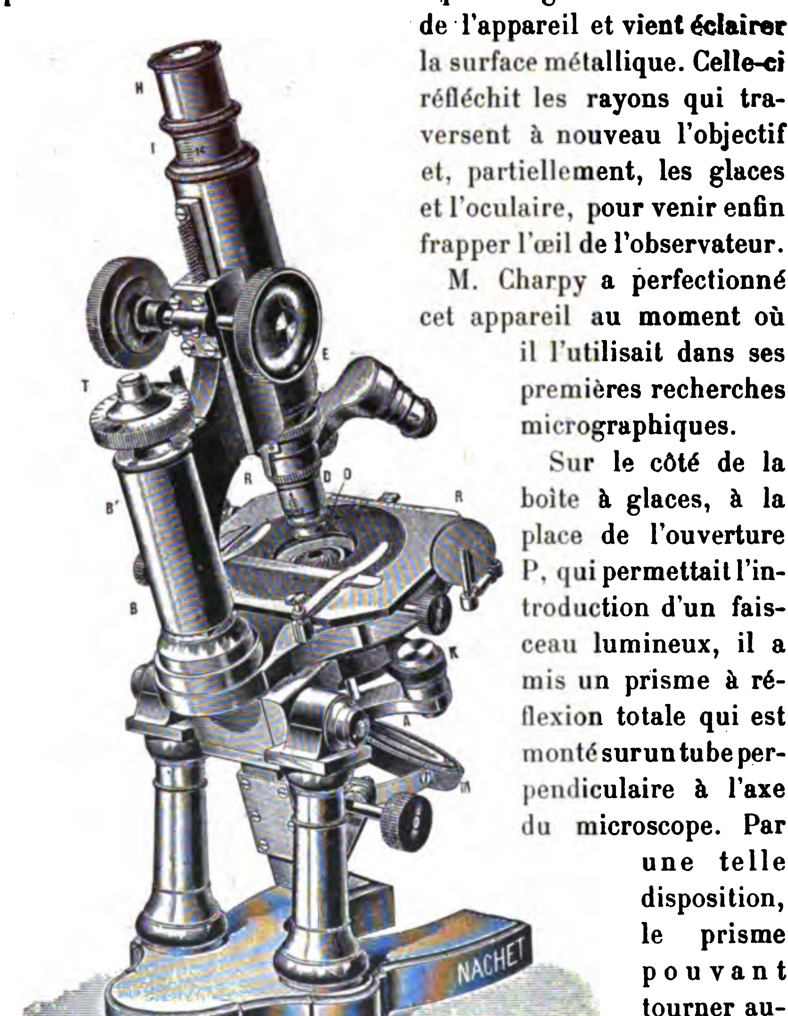


Fig. 39. — Microscope Nachet à révolver.



Fig. 40. — Microscope Nachet avec éclaireur Guillemin-Nachet.

cope, envoyer sur les lames de verre la lumière provenant

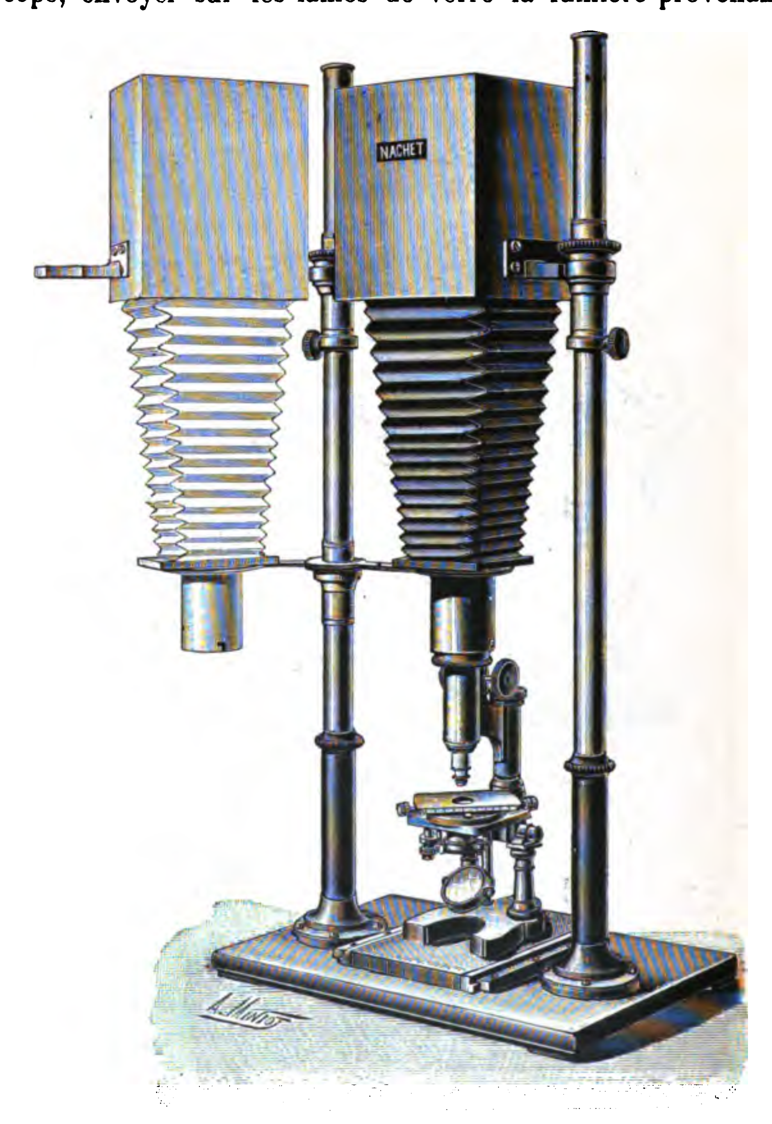


Fig. 41. — Appareil Nachet. Ensemble pour la microphotographie, disposition verticale.

d'une source lumineuse placée en un point quelconque de l'espace.

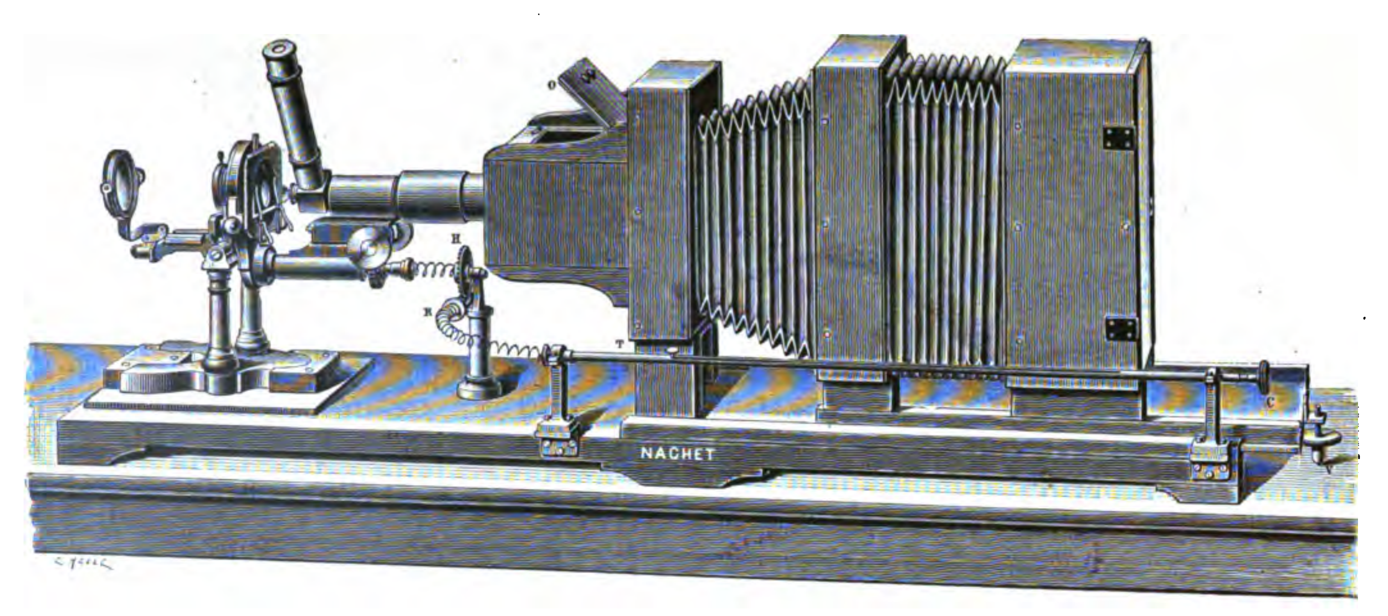
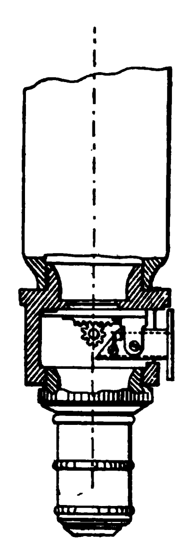


Fig. 42. — Microscope Nachet. Ensemble pour la microphotographie. Disposition horizontale.

Cette disposition est, à l'heure actuelle, la moins utilisée pour les observations micrographiques.

L'appareil de M. Nachet est au contraire fort usité.

Ce qui caractérise le microscope Nachet, c'est un éclaireur spécial (*fig.* 38 et 43) qui porte aussi le nom d'un savant ingénieur qui fit progresser la métallographie microscopique, M. Guillemin, dont les importants travaux sur les bronzes et les laitons sont bien connus ; cet appareil est placé entre l'oculaire et l'objectif, près de ce dernier.



Il comprend, comme organe principal, un prisme à réflexion totale P dont une surface forme lentille.

De plus, sa disposition est telle que la face réfléchissante ne se trouve que sur la moitié, au plus, de la section du microscope. Deux boutons molletés B et B_1 placés sur le côté de l'appareil permettent d'avancer ou de reculer l'appareil ou même de lui donner une certaine inclinaison.

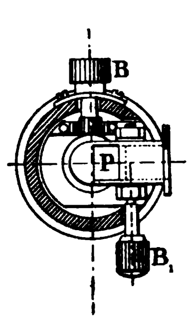
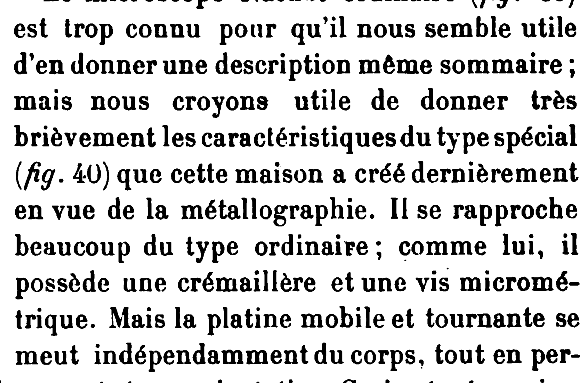


Fig. 43. — Éclaireur Guillemin-Nachet.



Le microscope Nachet ordinaire (*fig.* 39) est trop connu pour qu'il nous semble utile d'en donner une description même sommaire ; mais nous croyons utile de donner très brièvement les caractéristiques du type spécial (*fig.* 40) que cette maison a créé dernièrement en vue de la métallographie. Il se rapproche beaucoup du type ordinaire ; comme lui, il possède une crémaillère et une vis micrométrique. Mais la platine mobile et tournante se meut indépendamment du corps, tout en permettant son déplacement et son orientation. Ceci est nécessaire, car le produit à observer doit rester fixe pour l'éclairage. Ce microscope comporte, bien entendu, l'éclaireur dont nous avons donné la description ; au contraire, le condensateur et la sous-platine, qui sont absolument inutiles, n'existent plus.

Il nous reste à décrire l'appareil de M. H. Le Chatelier (*fig.* 44, 45, 46, 47, 48, 49), qui a été spécialement étudié en vue de la métallographie microscopique ; créé en 1900, il s'est répandu dans les laboratoires et les usines avec une rapidité extraordinaire, et l'on peut déclarer qu'à l'heure actuelle c'est

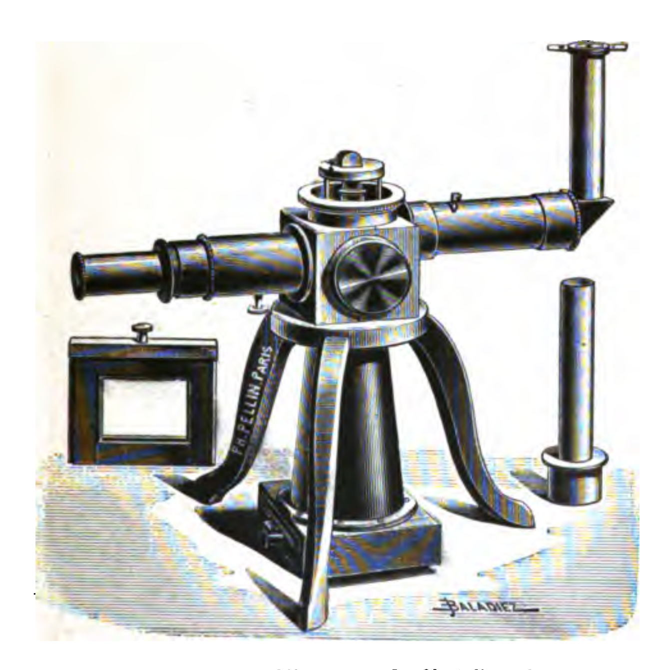


Fig. 44. — Microscope Le Chatelier.

le plus usité. Ceci est dû, sans nul doute, à ce qu'il est de manipulation très simple et que son prix est relativement faible.

La caractéristique de cet appareil (*fig.* 45) est que l'objectif D a son axe vertical et est renversé, tandis que l'oculaire F a son axe horizontal. Il reçoit l'image de l'objet placé en A par l'intermédiaire d'un prisme à réflexion totale E.

La mise au point est obtenue de la façon suivante. L'objet à examiner A est placé sur un support B qui repose par trois pointes sur une monture à vis C, laquelle entoure l'objectif.

L'éclairage de la préparation, qui constitue évidemment la

partie la plus délicate d'un tel appareil, est obtenu au moyen d'un tube droit ou coudé terminé par un diaphragme M ; ce tube envoie, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un prisme à réflexion totale, un pinceau lumineux provenant d'une source quelconque sur un prisme J, qui le renvoie suivant l'axe de l'objet. Il est absolument nécessaire de pouvoir régler cet éclairage ; à cet effet, l'ouverture et la position du dia-

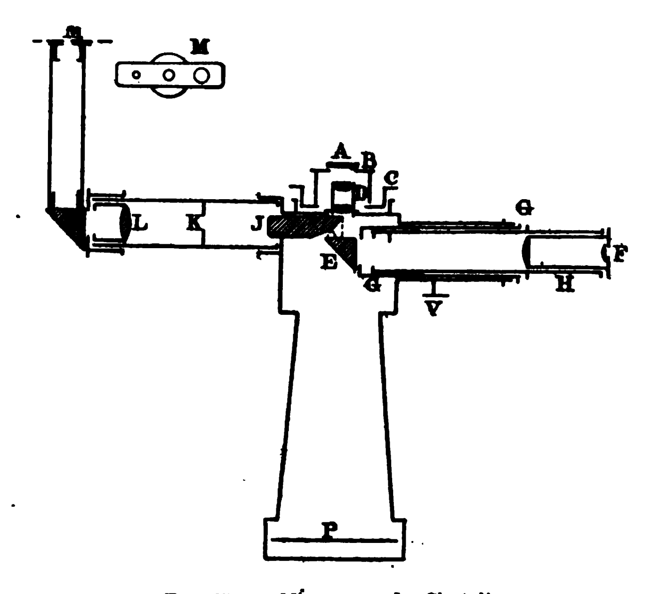


Fig. 45. — Microscope Le Chatelier.

phragme M sont variables. Avec l'ouverture on commande l'angle du faisceau lumineux tombant en chaque point de la préparation, et cet angle doit varier avec chaque objectif ; il faut donc chercher, dans chaque cas, à obtenir le plus de netteté possible, en faisant varier l'ouverture du diaphragme. Enfin, en faisant varier la position de ce diaphragme, on produit des variations dans l'inclinaison moyenne du faisceau lumineux. M. Le Chatelier a fait remarquer, dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement* de septembre 1900, où il décrit son appareil, qu'au point de vue de la netteté on devrait se rap-

procher de la normale ; mais on est obligé de s'en éloigner pour atténuer la proportion de la lumière réfléchie par les lentilles et arrivant à l'œil. La position du diaphragme est fixe pour un objectif déterminé ; ce diaphragme est, d'ailleurs, placé au foyer principal de tout ce système formé par la lentille I, le prisme éclaireur et l'objectif. Enfin un diaphragme K permet d'arrêter les rayons autres que ceux tombant sur la préparation à examiner.

L'appareil de M. Le Chatelier présente de très grands avantages qui résident surtout en ce qu'il n'oblige à aucune manipulation difficultueuse, qu'il permet d'observer de grandes dimensions, ce que l'on ne saurait faire avec les autres microscopes (M. Le Chatelier a pu examiner la section d'un joint Falk, pour rail de tramway, ayant 250 millimètres de longueur), et surtout qu'il ne nécessite qu'une seule face plane; les anciens appareils exigent de tailler deux plans bien parallèles ou tout au moins de placer l'objet sur de la cire molle et de l'orienter de façon à ce que la face plane soit bien perpendiculaire à l'axe optique du microscope.

Enfin, et ceci n'est pas un point négligeable, les observations faites avec cet appareil ne sont nullement fatigantes ; l'oculaire, placé horizontalement, permet à l'observateur de s'asseoir durant tout le temps de l'examen. Nous verrons que le microscope Le Chatelier est particulièrement précieux pour la photographie, et nous serons ainsi conduits à en étudier les derniers perfectionnements.

Photographie. — Dans les premiers temps de la métallographie, — et cela ne remonte guère qu'à quelques années, — lorsqu'on voulait garder une trace durable de l'observation faite, on dessinait, au moyen d'une chambre claire, l'image obtenue. Ce n'était là, évidemment, qu'une reproduction bien peu exacte ; aussi ne tarda-t-on pas à appliquer la photographie à la métallographie microscopique.

L'une des dispositions les plus répandues, celle notamment qui a été adoptée par M. Osmond, consiste dans une chambre noire verticale qui vient se placer au-dessus de l'oculaire et

est soutenue et guidée par deux colonnettes métalliques (*fig.* 41). Un raccord qui comprend deux tubes entrant l'un dans l'autre permet de la réunir au microscope. La chambre peut, de plus, pivoter aisément autour de l'une des colonnes, comme le

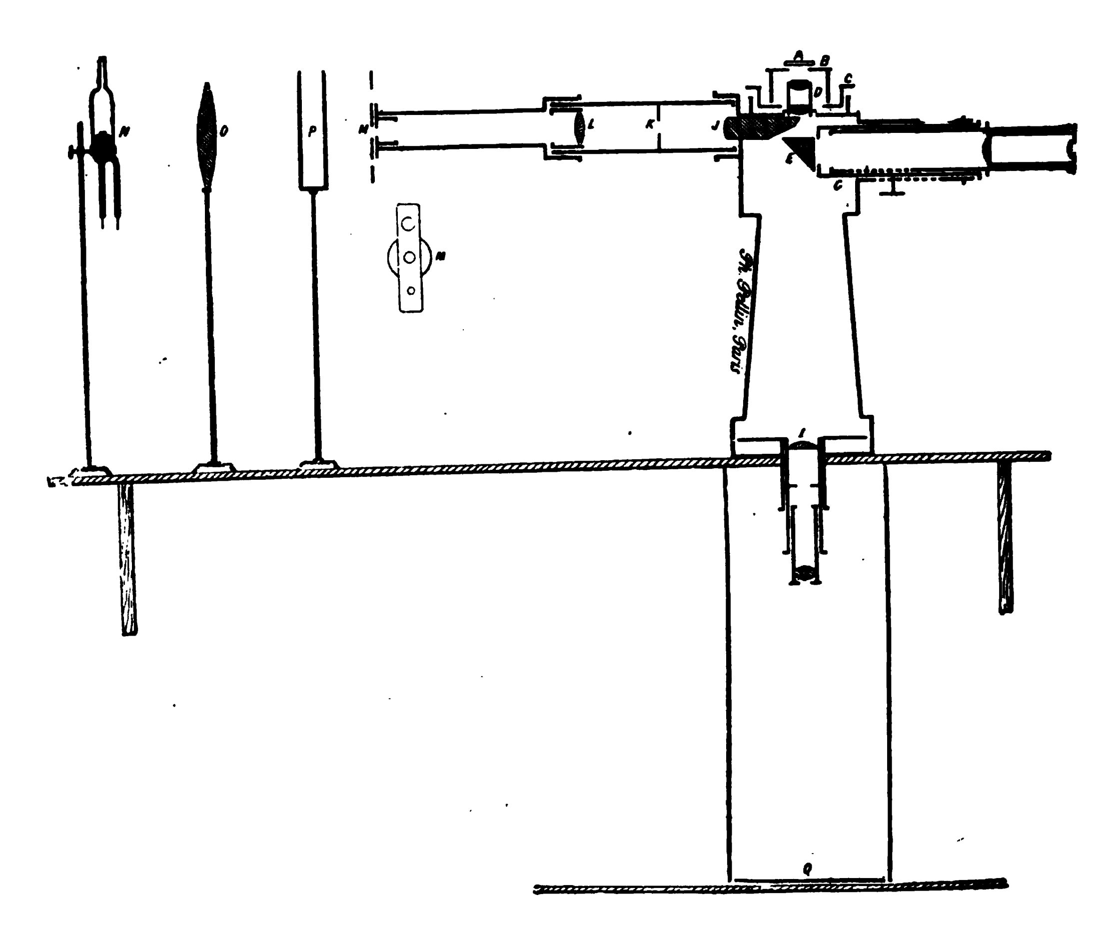


Fig. 46. — Ensemble d'une installation micrographique avec l'appareil Le Chatelier.

montre la figure 41 pour permettre l'observation sans aucune gêne. Cet appareil présente l'inconvénient d'une manipulation assez compliquée, étant donné sa hauteur totale.

La maison Nachet a préconisé aussi un dispositif horizontal

qui, d'ailleurs, se rapproche beaucoup de celui utilisé par MM. Martens et Heyn au laboratoire de Charlottenbourg.

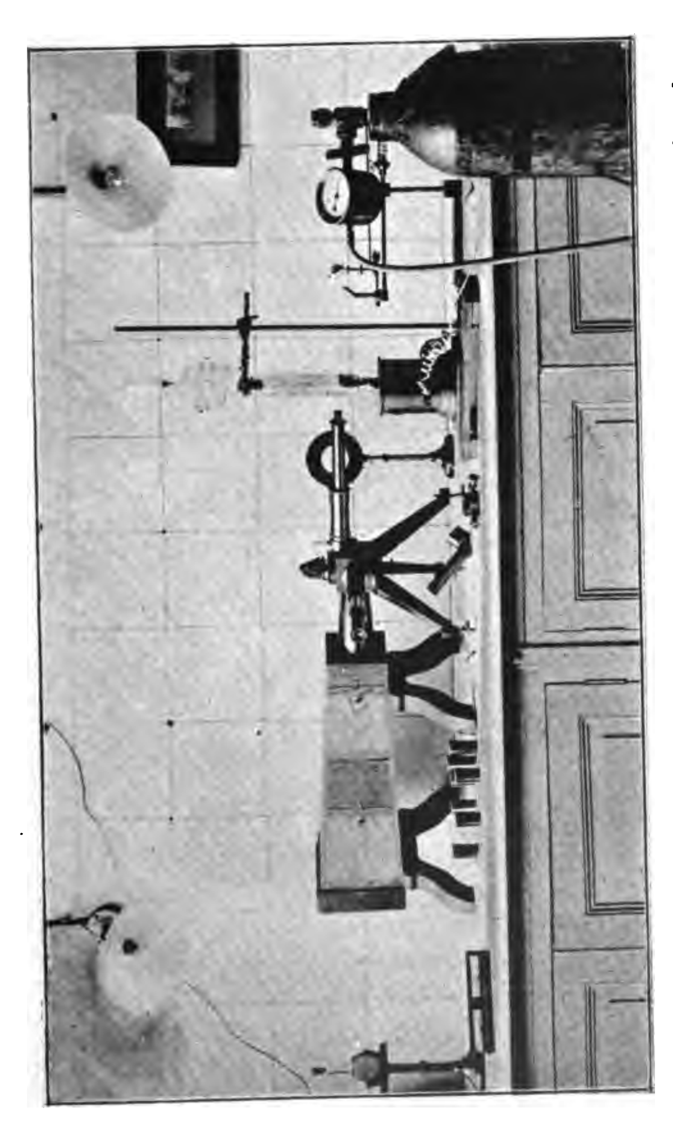


Fig. 47. — Nouvelle disposition de l'appareil Le Chatelier avec chambre photographique horizontale, installation des laboratoires des usines de Dion-Bouton.

Dans cet appareil, la chambre est reliée au microscope par une série de tubes, et elle est munie d'une porte O (*fig.* 42) per-

mettant l'introduction des oculaires de projection. Une tige T, dont l'extrémité se termine par un bouton G, permet la mise au point en agissant par un ressort R sur la vis micrométrique H.

Dans le microscope de M. Le Chatelier, l'obtention de la photographie est extrêmement simple. En effet, le prisme à réflexion totale E (*fig.* 45 et 46) est monté dans un tube mobile G qui peut être fixé au tube extérieur par la vis de serrage V. Le tube G pouvant coulisser dans le tube extérieur, on peut, en desserrant la vis V, attirer tout le système en arrière, de telle sorte que le prisme E ne reçoit plus aucun des rayons venant de l'objectif.

A ce moment, l'image de l'objet A ayant traversé l'objectif tombe verticalement et, si l'on a eu soin de placer une plaque photographique P dans une partie ménagée à cet effet, on pourra obtenir une image. On a souvent besoin de grossissements importants; pour cela, à la place de la plaque photographique P, on met un oculaire à projection, on monte le microscope au-dessus d'un conduit ne laissant pas pénétrer la lumière et l'on place la plaque sensible à une distance convenable dans ce châssis.

Les seules objections que l'on puisse faire à cette disposition, qui est d'une extrême commodité, sont que, d'une part, avec le même objectif, on ne peut avoir qu'un seul grossissement et que, d'autre part, on ne voit pas l'image que l'on photographie. On procède donc un peu par tâtonnement. C'est pour éviter cet ennui que M. Le Chatelier a apporté à son appareil une très heureuse modification. Le prisme à réflexion totale, qui renvoie l'image dans l'œil de l'observateur, peut tourner de 90° autour de son axe, de telle sorte que, dans sa seconde position, il envoie l'image dans une direction perpendiculaire à l'axe horizontal de l'appareil. Dans ces conditions, l'appareil a l'aspect que représentent les figures 47 et 48. L'on peut raccorder avec l'appareil une chambre noire de dimension convenable. Cette disposition, que nous utilisons maintenant, nous a donné les résultats les plus parfaits que l'on puisse désirer.

Il faut encore ajouter qu'un tout dernier perfectionnement vient d'être appliqué au microscope Le Chatelier ; il a trait à la mise au point et permet d'observer un échantillon en le déplaçant petit à petit.

La platine est à trois mouvements (*fig.* 49) : deux chariots marchent perpendiculairement et leurs déplacements sont

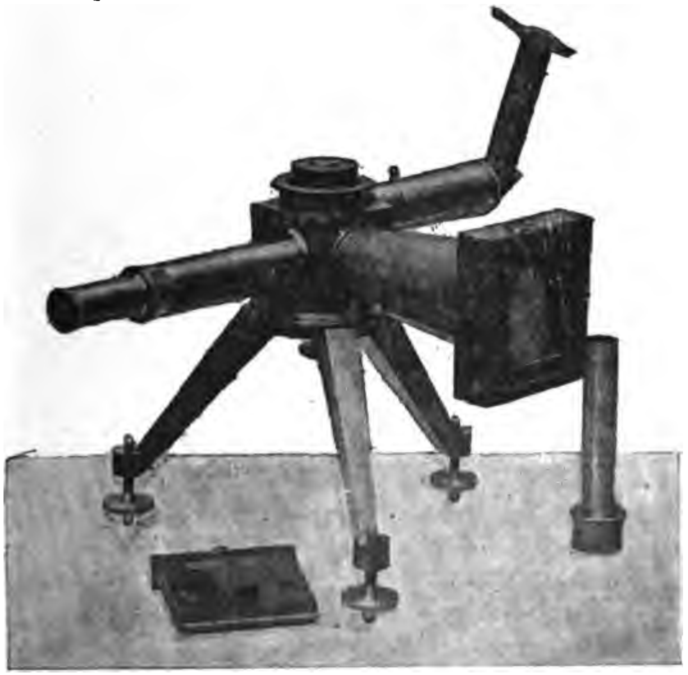


Fig. 48. — Microscope Le Chatelier, nouvelle disposition.

répétés par des divisions à vernier. Ces déplacements sont de 20 millimètres ; le troisième mouvement est une rotation repérée également par une division à vernier ; elle permet de faire tourner l'échantillon sur lui-même.

La mise au point se fait à l'aide de deux mouvements : une glissière à collier de serrage sert pour la mise au point rapide, un mouvement lent micrométrique monté sur triangle sert à finir cette mise au point. Ceci peut d'ailleurs se faire à distance dans la chambre photographique à l'aide d'un fil souple.

Il faut bien noter qu'aucun organe ne dépasse cette platine ; on peut donc à l'aide de cette disposition étudier de très gros échantillons.

Il nous reste à parler d'une question qui a une très grande importance : celle de l'éclairage. Tandis que, pour l'observation, le bec Auer est la source lumineuse toute désignée, il n'en est plus ainsi lorsqu'on veut faire la photographie.



Fig. 49. — Microscope Le Chatelier, nouvelle disposition avec vis micrométrique.

Il faut, d'une part, une source aussi constante que possible et d'une très grande richesse en rayons photogéniques ; d'autre part, il vaut mieux utiliser une radiation monochromatique, car les objectifs achromatiques et apochromatiques ne le sont jamais complètement.

Répondant aux premiers desiderata, on peut éviter la lumière oxhydrique utilisée par M. Martens en employant les lampes à acétylène, les lampes électriques, notamment de petites lampes à filament rectiligne, telles que celles em-

ployées par M. Osmond; on dispose le filament horizontalement devant l'éclaireur, et des volets permettent d'en utiliser une longueur plus ou moins grande.

Pour obtenir une lumière monochromatique, M. Le Chatelier s'est adressé à l'arc à mercure.

L'étude de cet arc a été faite par MM. Pérot et Fabry qui ont montré qu'il possède deux raies jaunes, une raie verte, une raie indigo, et plusieurs raies violettes et ultra-violettes.

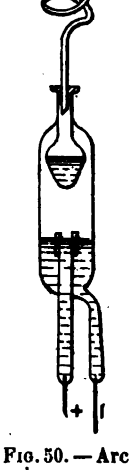


Fig. 50. — Arc à mercure. Lampe Le Chatelier.

La lampe, que M. Le Chatelier a fait construire par M. Chabaud, et qui est représentée dans la figure 50, comprend, dans la partie supérieure, un espace très volumineux qui permet de limiter l'échauffement de la lampe. Deux nappes de mercure se trouvent à la partie inférieure, l'une de ces nappes est contenue dans un tube de verre central, lequel est entouré d'un enduit réfractaire spécial dans sa partie supérieure, l'autre nappe entoure la première et est reliée au courant par un autre tube situé sur le côté de l'appareil.

Les tubes se terminent par deux fils de platine, et l'appareil est placé dans un support où se trouvent deux godets au mercure. Un tel appareil fonctionne sous 15 à 25 volts et 3 ampères. Au début, il est nécessaire de faire passer 4 à 5 ampères.

Les premiers modèles de ces lampes étaient extrêmement fragiles, un grand perfectionnement a été apporté par M. Le Chatelier, il consiste dans une ampoule placée à la partie supérieure de la lampe et permettant un refroidissement assez énergique. L'eau que l'on met dans cette ampoule est condensée par un serpentin placé au-dessus, comme le montre la figure 49.

A l'heure actuelle, avec le nouvel appareil de M. Le Chatelier, nous mettons au point avec la lumière oxhydrique, pour avoir un éclairage assez intense, et nous photographions à l'arc de mercure.

Exemple. — Métallographie des alliages fer-carbone. — Rappelons, tout d'abord, que le fer peut exister au moins sous trois états allotropiques différents ; ceci découle nettement comme nous l'avons montré au chapitre III des travaux de MM. Pionchon, Osmond, Le Chatelier et Roberts-Austen.

Nous avons dit que ces trois états allotropiques ont été désignés par M. Osmond par les lettres α, β, γ et que :

Au-dessous de 740°, le fer est à l'état α ;

Entre 740° et 860°, le fer est à l'état β ;

Au-dessus de 860°, il est à l'état γ.

Les propriétés caractéristiques de ces trois formes allotropiques peuvent se résumer comme suit :

Le fer α est magnétique et ne dissout pas le carbone ;

Le fer β est non magnétique et ne dissout pas le carbone ;

Le fer γ est non magnétique et dissout le carbone.

De plus, M. Osmond a établi que, lorsque, par une action quelconque, le fer γ se transformait en fer β, nous ne pouvions arrêter cette transformation et qu'on obtenait en même temps du fer α.

Nous avons aussi montré l'existence d'un carbure de fer Fe^3C, que l'on peut isoler des aciers recuits et que l'on ne retrouve pas dans les aciers trempés. Ce composé a été isolé par plusieurs savants. Il donne naissance au phénomène dit de recalescence qui a lieu vers 700° et qui consiste soit dans une dissolution de ce carbure dans le fer, soit dans sa dissociation.

Les constituants actuellement admis pour les aciers au carbone sont :

La *ferrite*, ou fer pur ;

La *cémentite*, ou carbure de fer Fe^3C ;

La *perlite*, qui est l'eutectique ferrite-cémentite et qui doit son nom à ce que, vu en lumière oblique, ce constituant a l'aspect nacré de la perle ;

La *martensite*, dédiée par M. Osmond au professeur Martens. Ce n'est pas un constituant défini : c'est une solution de carbone dans le fer ; le carbone peut y être en plus ou moins

grande quantité. En France, on a nommé longtemps *hardenite* la martensite saturée de carbone. Mais ce nom a été réservé depuis à la martensite correspondant à l'acier eutectique.

L'*austenite*, dédiée à Roberts-Austen;

La *troostite*, du nom de M. Troost, professeur honoraire en Sorbonne;

La *sorbite*, dédiée à Sorby, le premier savant qui ait songé à la métallographie;

Le *graphite*, qui se dépose lorsque les produits sont fortement carburés.

Ferrite. — La ferrite apparaît en grains polyédriques par une attaque à la teinture d'iode, à l'acide picrique, etc...

Les grains sont souvent colorés; ils forment autant de cristaux cubiques qui se sont développés autour de centres indépendants et ont été limités par des facettes plus ou moins planes (Andrews et Stead).

On applique aussi le nom de ferrite au fer renfermant certains produits, tels que le nickel, le manganèse, le silicium, qui forment avec lui des solutions solides ou des mélanges isomorphes.

Ce point a été bien spécifié dans la *Nomenclature* officiellement établie par la Commission nommée par le bureau de l'*Iron and Steel Institute*, sur l'initiative de M. Stead, et à laquelle nous empruntons de nombreuses définitions[1].

Cémentite. — La cémentite constitue le plus dur constituant de la fonte et de l'acier brut de forge; elle apparaît, par conséquent, par polissage en bas-relief. Elle ne se colore pas, lorsqu'on l'attaque à l'acide azotique dilué, l'iode, l'acide picrique, etc...

M. Sauveur distingue entre ce qu'il nomme la cémentite de ségrégation et la cémentite libre. La première est un des constituants de la perlite, la seconde est indépendante. La Commission nommée par l'*Iron and Steel Institute* proposa justement d'éliminer le mot impropre de ségrégation et de main-

1. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1902, I, 90.

tenir les expressions de perlite et de cémentite indépendante.

Cette dernière se colore en brun par le picrate de soude en solution sodique, ce réactif a été découvert, ainsi que l'acide picrique, au laboratoire de M. Le Chatelier par M. Ivgewski.

Perlite. — La perlite est, comme l'on sait, l'eutectique ferrite-perlite. Depuis les travaux de M. Charpy, on sait que tout eutectique est formé de lamelles alternantes des deux constituants. Nous devons donc voir, sous des grossissements assez forts, ces deux constituants en lamelles alternées. C'est bien ce qui arrive.

La perlite se colore en noir par la teinture d'iode et l'acide picrique; elle n'est que peu colorée par le picrate de soude.

Si l'on examine par voie micrographique des aciers bruts de forge contenant de plus en plus de carbone, on obtient les résultats suivants :

Tout d'abord, dans les aciers extra-doux ou mieux dans le fer, on rencontre souvent des grains de scorie ; ces impuretés ont parfois une importance considérable, comme le montre la photographie ; on y distingue nettement deux éléments, dont il nous est impossible actuellement de préciser la nature.

Si l'on considère un acier renfermant peu de carbone, si on l'attaque lentement, avec l'acide picrique par exemple, on verra tout d'abord de la perlite et, si l'on pousse plus loin l'attaque, on verra apparaître des polyèdres qui indiquent les grains de ferrite; on remarquera que la perlite se trouve sur les bords des polyèdres.

Plus l'acier contiendra de carbone, plus la quantité de perlite sera importante ; ce fait est démontré dans les photographies d'aciers à 0,055 0/0 de carbone; 0,100 0/0; 0,185 0/0; 0,400 0/0 du même produit.

Lorsqu'on arrive à 0,900 0/0 de carbone, on a de la perlite pure. L'une de nos photographies représente un acier à 0,800 carbone ; on y voit quelques îlots blancs de ferrite.

Plusieurs autres montrent un acier extrêmement voisin de l'acier eutectique ; nous le donnons au même grossissement

MICROGRAPHIE DES ALLIAGES FER-CARBONE

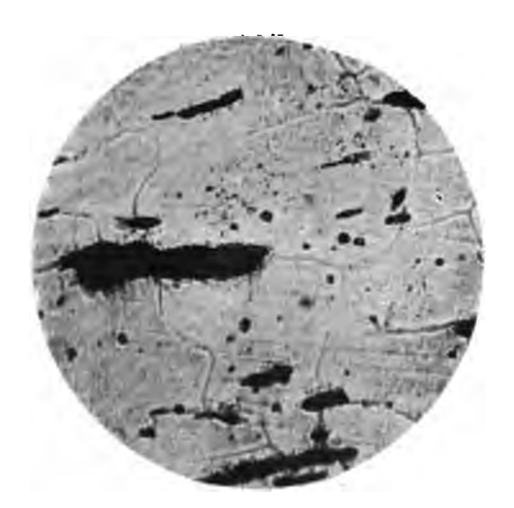


Fig. 51. — Scories et ferrite.
G = 200 d.

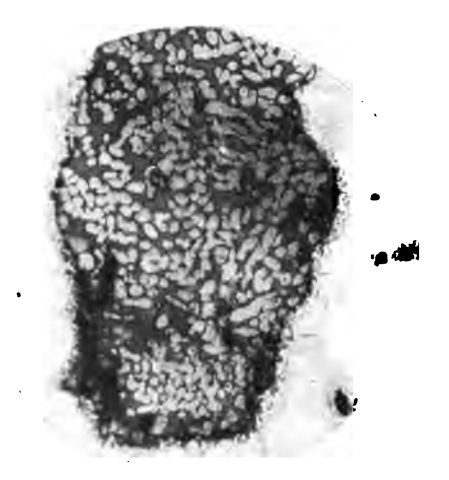


Fig. 52. — Scorie.
G = 200 d.



Fig. 53. — Ferrite.
G = 100 d.

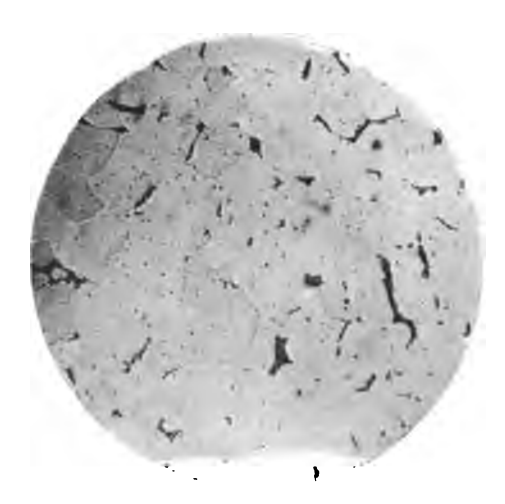


Fig. 54. — C = 0,055.
G = 200 d.

MICROGRAPHIE DES ALLIAGES FER-CARBONES



Fig. 55. — C = 0,090.
G = 200 d.



Fig. 56. C = 0,185.
G = 200 d.



Fig. 57. — C = 0,400.
G = 200 d.



Fig. 58. — C = 0,850.
G = 200 d.



Fig. 59. — Perlite et sorbite.
G = 500 d.



Fig. 60. — Perlite et cellules de cémentite.
G = 200 d.



Fig. 61. — C = 2,20.
Coupe en travers du laminage montrant des bandes de cémentite.
G = 200 d.



Fig. 62. — C = 2,20.
Coupe dans le sens du laminage. montrant un réseau de cémentite.
G = 200 d.

MICROGRAPHIE DES ALLIAGES FER-CARBONE

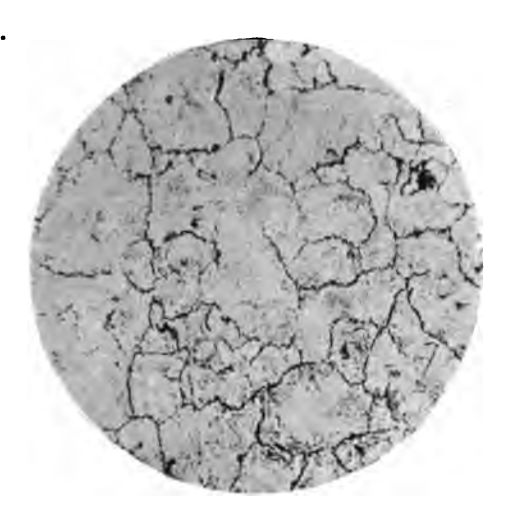


Fig. 63. — Cémentite en noir.
Attaque au picrate de soude.
G = 200 d.



Fig. 64. — Acier cémenté perlitique.
G = 200 d.



Fig. 65. — Cémentite de cémentation
G = 200 d.



Fig. 66. — Cémentite de cémentation.
G = 200 d.



Fig. 67. — Martensite.
G = 200 d.

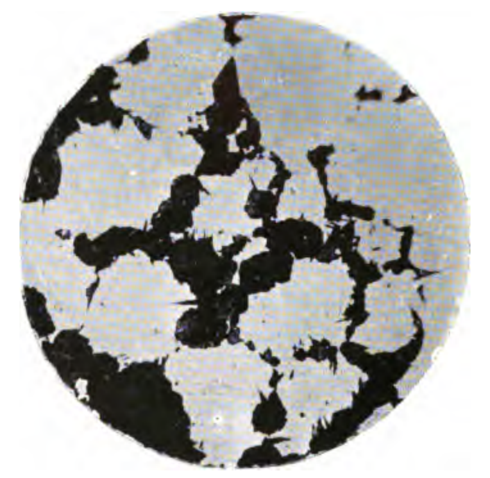


Fig. 68. — Troostite.
G = 200 d.



Fig. 69. — Austenite et martensite.
G = 200 d.
(L'austenite est en blanc)



Fig. 70. — C = 0,800 0/0; Ni = 25 0/0.
G = 200 d.
Acier polyédrique.

que les précédents, et à un grossissement beaucoup plus fort, de façon à bien mettre en vue les lamelles alternantes de ferrite et de cémentite ; enfin, nous l'avons attaqué au picrate de soude, et nous l'avons ainsi photographié ; ici on remarquera la cémentite colorée en noir.

A une teneur en carbone supérieure à 0,900 0/0 de carbone, on a de la perlite et de la cémentite ; celle-ci est en quantité d'autant plus grande que le pourcentage de carbone est plus élevé.

A une teneur suffisamment élevée en carbone, cette cémentite prend l'aspect d'un réseau entourant la perlite.

Dans les aciers cémentés, on obtient, lorsque l'opération est poussée assez loin, de la cémentite indépendante qui se présente en aiguilles extrêmement fines comme le montrent les photographies. Si la teneur en carbone de la couche cémentée ne dépasse pas 0,850 0/0 on ne voit que de la perlite compacte, comme le prouve la photographie.

Lorsqu'on examine un acier brut de forge, on peut donc être fixé, tout au moins d'une façon approximative, sur sa teneur en carbone et par conséquent sur les propriétés mécaniques qu'il doit présenter s'il ne contient pas d'impuretés, notamment de soufre, de manganèse et de phosphore en quantités anormales. Cependant, dans cet examen, une hésitation peut se produire pour les aciers qui se trouvent dans le voisinage de l'acier eutectique (c'est-à-dire à 0,900 0/0 de carbone).

En effet, de tels aciers présentent de très grandes quantités de perlite et quelques îlots blancs qui sont de la ferrite ou de la cémentite suivant que l'acier contient plus ou moins de 0,900 0/0 de carbone. — Pour trancher la question, nous avons un moyen absolument certain, c'est l'attaque au picrate de soude : si les îlots blancs se colorent en noir, nous avons affaire à de la cémentite ; sinon, nous nous trouvons en présence de ferrite.

Sorbite. — Il arrive souvent que, quel que soit le grossissement, on ne peut plus voir les deux constituants de la perlite. On lui donne alors le nom de sorbite.

La sorbite s'obtient en chauffant l'acier au-dessus du point

de recalescence et en le refroidissant avec une certaine vitesse, sans toutefois aller jusqu'à la trempe. La sorbite est le constituant caractéristique de la trempe négative.

Les photographies des aciers voisins de l'eutectique montrent de la sorbite.

Martensite. — La martensite est le constituant des aciers trempés à l'eau à une température supérieure à celle de dissociation de la cémentite.

Elle est caractérisée par des aiguilles que l'on ne voit qu'à un fort grossissement et qui sont dirigées suivant trois directions. Elle est colorée par la teinture d'iode et l'acide picrique.

Nous verrons ultérieurement que les propriétés de la martensite dépendent essentiellement de sa composition qui, nous l'avons déjà dit, est variable.

Austenite. — Lorsqu'on exagère toutes les conditions qui doivent augmenter l'effet de la trempe, on obtient de l'austenite. Il suffit d'employer un acier qui contient plus de 1,10 0/0 de carbone. Il faut, de plus, que la température de trempe soit supérieure à 1000° et que la température du bain de trempe soit au-dessous de 0°.

Avec les aciers au carbone, on n'obtient jamais de l'austenite pure, mais un mélange austenite-martensite. Quand on prend des aciers de plus en plus riches en carbone (à partir de 1,10 0/0), on obtient de plus en plus d'austenite. Pour un acier à 1,65 0/0 de carbone, on peut, d'après M. Osmond, obtenir 70 0/0 de ce constituant. Pour un acier plus riche, il y a séparation de cémentite et la proportion d'austenite n'augmente plus.

L'austenite est un produit possédant une faible dureté minéralogique; elle se raie à l'aiguille. La teinture d'iode colore en même temps l'austenite et la martensite; l'acide chlorhydrique et l'acide picrique à 10 0/0 colorent la martensite seule. Dans la figure que nous donnons d'un acier très carburé trempé suivant les conditions indiquées par M. Osmond, on voit de la martensite affectant la forme de fers de lance et de l'austenite qui se trouve entre ceux-ci.

Troostite. — Si l'on trempe un acier à température basse,

pendant l'intervalle critique, ou bien à température élevée, mais dans un bain moins actif que l'eau, l'huile, par exemple, on obtient de la troostite qui est caractérisée par des liserés apparaissant au polissage en bas-relief entre de la martensite et de la ferrite.

De la nature de certains constituants. — Si l'on envisage l'ensemble des constituants des aciers au carbone dont nous venons d'étudier les caractéristiques, on distingue deux catégories très nettes :

L'une formée par des constituants parfaitement définis sur lesquels les expériences futures ne peuvent rien nous apprendre de nouveau, ferrite, cémentite et perlite.

L'autre comprenant les constituants dont la nature n'est pas encore fixée d'une façon absolue, martensite, austenite, troostite et sorbite.

Nous insisterons sur ces derniers constituants.

Comme le faisaient remarquer MM. Osmond et Cartaud dans une note publiée à la suite de leur mémoire sur la cristallographie du fer, dans les *Annales des Mines*, il existe une confusion réelle sur la dénomination de la martensite. Ce terme a tout d'abord été employé pour désigner l'acier trempé; puis on a regardé la martensite comme étant l'état de l'acier au-dessus du point de transformation A_3; mais de ce fait on admettait que ces formes cristallines prises à haute température se conservaient par trempe.

Or, cette martensite obtenue après refroidissement n'est pas homogène puisqu'elle est magnétique et que, de ce fait, on peut affirmer qu'elle contient du fer α.

Mais alors — comme l'a fait remarquer M. Sauveur — si elle n'est pas homogène, on doit pouvoir la résoudre par microscope. Ceci n'a pas encore été fait; il est vrai, d'ailleurs, que, si les deux éléments sont suffisamment petits, ils ne peuvent pas être différenciés; ce serait notamment ce qui aurait lieu, si on avait affaire à un mélange isomorphe de fer α et de fer β.

La martensite ne représente donc pas la structure définitive

du fer au-dessus du point A_3, c'est-à-dire du fer γ; cette structure est donnée par l'austenite que l'on ne peut pas produire pure dans les aciers au carbone, mais que l'on retrouve ainsi dans les aciers au nickel et au manganèse.

Toutefois, comme le pense M. Osmond, il serait très possible que les formes cristallines de la martensite soient celles du fer γ; mais elles seraient ici pseudomorphiques.

Dans cette même note, MM. Osmond et Cartaud soulèvent un très intéressant problème; nous avons dit, que lorsqu'on trempe à 1100° un acier suffisamment carburé dans de l'eau refroidie à 0°, on obtient le mélange d'austenite et de martensite. Ce mélange existe-t-il à haute température ou bien se forme-t-il pendant l'opération de la trempe?

Admettre la première hypothèse, c'est dire qu'à 1100° l'acier n'est pas constitué par une solution homogène.

Dans la seconde hypothèse, il y aurait dédoublement d'une partie de l'austenite en martensite pendant le refroidissement. Nous croyons que c'est cette dernière façon de penser qui doit prévaloir; nous en exposerons les raisons au moment où nous étudierons les aciers au nickel dans le deuxième volume.

Que l'austenite soit le fer γ de M. Osmond, nous croyons que tous les métallographes sont d'accord sur ce fait. Mais il reste encore de nombreux points à préciser sur la nature de la martensite.

Il en est de même, d'ailleurs, de la troostite et de la sorbite qui semblent bien être des formes intermédiaires entre la perlite et la martensite.

Méthode d'analyse métallographique. — M. Osmond, dans son remarquable mémoire, a indiqué la méthode suivante :

1° Faire le polissage-attaque, on obtient alors ou un constituant coloré : martensite, troostite, sorbite; ou un constituant non coloré : ferrite, cémentite, martensite ou austenite;

2° Attaque à l'iode : on obtient ou un constituant coloré : sorbite, troostite, martensite, austenite; ou un constituant non coloré : ferrite et cémentite.

On distingue aisément la ferrite de la cémentite; la pre-

mière est en cristaux polygonaux, la seconde est en lamelles.

On distingue les quatre premiers constituants les uns des autres au temps qu'ils mettent à s'attaquer et à leur forme. La sorbite se colore très rapidement, la troostite un peu moins vite, la martensite et l'austenite en même temps, mais avec une vitesse bien moindre que les deux autres.

A la méthode de M. Osmond, il faut ajouter maintenant l'emploi de nouveaux réactifs qui facilitent considérablement les recherches :

1° Attaque à l'acide picrique en solution alcoolique à 5 0/0 : la ferrite et la cémentite ne sont pas colorées. Ce réactif différencie nettement la perlite et colore énergiquement la sorbite et la troostite;

2° Attaque au picrate de soude en solution sodiquè à 25 0/0, à la température de l'ébullition. Ce réactif colore nettement la cémentite en noir ;

3° Attaque au bitartrate de potassium; ce réactif ne colore pas la cémentite et la perlite. Il colore, mais d'une façon plutôt sale, la ferrite. Ce réactif a été indiqué par M. Le Chatelier. Il en est de même des suivants;

4° Attaque par une solution obtenue en mélangeant, à volumes égaux et au moment de s'en servir, une solution de 50 0/0 de soude et une solution de 10 0/0 de nitrate de plomb. La cémentite est colorée très vivement. Ce réactif attaque les phosphures et surtout les siliciures; il doit être employé pour les métaux très carburés.

Il faut tout particulièrement remarquer que les aciers demi-durs non attaqués par ce réactif quand ils sont purs montrent, dans le cas contraire, une perlite très accentuée, laquelle doit provenir d'une impureté dans la perlite ordinaire;

5° Attaque par une dissolution à 10 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool absolu additionné de 5 0/0 de chlorure cuivrique pour les aciers recuits et de 1 0/0 seulement pour les aciers trempés ; dans ces conditions, la ferrite et la cémentite ne sont pas colorées ; la martensite, très peu ; l'austenite, un peu plus ; la troostite et la sorbite, beaucoup.

M. Le Chatelier a, de plus, fait remarquer que les réactifs en solution alcoolique se trouvent en défaut, dans le cas de certains aciers impurs dont ils colorent la ferrite. On ne peut donc plus la différencier suffisamment de la perlite. Si on emploie l'alcool absolu, la ferrite est toujours assez blanche pour qu'on la distingue.

Nous venons d'étudier les différents constituant des aciers au carbone ainsi que la méthode générale d'analyse micrographique de ces produits. Il nous faut voir maintenant les conclusions que l'on peut tirer d'un examen micrographique sur les aciers au carbone.

Conclusions auxquelles peut conduire un examen micrographique d'acier au carbone. — Supposons qu'on nous remette un morceau d'acier au carbone, que nous le polissions, que nous l'attaquions et que nous l'examinions au microscope. Quelles conclusions pratiques, je dirai même industrielles, pouvons-nous tirer de la microstructure que nous avons sous les yeux?

Premier cas. — Nous sommes en présence de perlite et de ferrite. On peut affirmer que l'acier contient moins de 0,900 carbone, qu'il soit brut de forge ou recuit; on peut même, d'après l'abondance de la perlite, préciser le carbone et cela à 0,100 près et même moins pour les basses teneurs.

On en conclura approximativement les propriétés mécaniques, résistance, limite élastique, allongements et striction, en supposant l'acier pur.

Si l'on est en présence d'un acier extra-doux, la grosseur du grain de ferrite permettra d'avoir une idée sur la fragilité; plus le grain est gros, moins l'acier est résistant au choc. Elle permettra, en outre, de savoir si l'acier a subi un recuit prolongé à haute température, s'il a été surchauffé, brûlé, etc.

Enfin, d'autres phénomènes, tels que la perlite rangée en bandes parallèles, peuvent donner des indications sur le traitement subi.

Deuxième cas. — Nous sommes en présence de perlite et de cémentite. La quantité de cémentite permet de préciser le

pourcentage de carbone et de voir l'usage auquel peut être destiné l'acier considéré.

Troisième cas. — Nous sommes en présence de martensite. Avec quelque habitude, la texture de la martensite, sa plus ou moins facile coloration par les réactifs ordinaires peuvent donner une idée de sa composition. Nous avons dit, en effet, que la martensite, bien qu'étant le principal constituant des aciers au carbone bien trempés, n'avait pas de propriétés mécaniques définies, celles-ci étant fonction de sa composition qui est essentiellement variable. C'est ainsi que la martensite est d'autant plus fragile qu'elle contient plus de carbone.

Elle se colore également avec d'autant plus de facilité. Un acier extra-doux trempé convenablement montre de la martensite ; or sa charge de rupture n'a pas augmenté, ses allongements n'ont pas diminué; de même sa fragilité ne s'est pas accrue, bien au contraire ; j'ai montré[1] que la trempe donne de l'homogénéité aux aciers extra-doux, en améliorant considérablement leurs qualités mécaniques.

De la présence de la martensite dans un acier au carbone on peut conclure que cet acier a été trempé ; mais on ne peut pas déduire ses propriétés mécaniques. Si on a soin de faire recuire une partie de l'échantillon observé en la portant à 900°, pendant quelques instants, on trouvera de la perlite qui permettra de connaître approximativement la teneur en carbone de l'acier étudié ; en rapprochant la structure observée de celle trouvée dans le premier cas, on peut préciser davantage les propriétés mécaniques à l'état où il se trouvait au début de l'opération. C'est ainsi que, si après recuit, la métallographie indique une teneur de carbone d'environ 0,800 et si le premier échantillon observé montrait uniquement de la martensite, on peut conclure à un acier à haute charge de rupture, à faibles allongements et à grande fragilité.

D'ailleurs, il arrive le plus souvent que la martensite n'est

1. Groupe français de l'Association internationale des méthodes d'essais. Novembre 1903.

pas seule, elle est accompagnée souvent de ferrite ou de cémentite.

Dans le cas de la ferrite, on peut d'ores et déjà conclure à un acier hypoeutectique trempé; dans le cas de la cémentite, à un acier hypereutectique.

Troostite. — La troostite est, avons-nous dit, la caractéristique des aciers ayant subi une trempe douce, notamment la trempe à l'huile. On sera conduit, comme dans le cas de la martensite, à faire un recuit; des deux microstructures obtenues, on pourra tirer une conclusion certaine.

Généralisation. — Le cas le plus général pour les aciers ayant subi un traitement physique (trempe, recuit), ou chimique (cémentation, recuit en présence d'oxydant comme dans la fabrication de la fonte malléable) est plus complexe; on se trouve en présence de plusieurs constituants. Il ne semble pas, d'ailleurs, que la conclusion à tirer soit très difficile, mais les observations sont plus délicates. Il faut, en effet, bien noter les situations respectives des divers constituants. C'est ainsi que l'examen d'une pièce de fort diamètre trempée vivement à l'eau conduit généralement à une structure comprenant de la martensite pure sur les bords, de la troostite plus loin, de la sorbite et enfin, au centre, de la perlite; entre chaque constituant on rencontre, bien entendu, les zones de transition.

Dans un acier cémenté non trempé, le centre est à perlite, le bord contient généralement de la cémentite en fines aiguilles. Dans un acier cémenté trempé, le centre est à perlite si la pièce est suffisamment importante, les bords sont à martensite, et l'on voit nettement que la martensite des bords n'a pas même composition que celle des zones plus éloignées; elle apparaît, en effet, beaucoup plus rapidement sous l'influence des réactifs.

Nous pourrions multiplier le nombre des exemples, mais il nous semble inutile d'insister, ayant bien prouvé quel guide précieux constitue la métallographie autant pour le constructeur et le mécanicien qui utilisent quotidiennement les aciers au carbone que pour le métallurgiste.

Fontes. — La constitution des fontes est évidemment un problème beaucoup plus compliqué que celui des aciers. Cela provient de ce que les impuretés y sont plus importantes et que, par conséquent, elles peuvent donner naissance à des composés spéciaux, phosphures, siliciures, sulfures, etc...

La question de la constitution des fontes est donc très complexe.

Les principaux constituants de la fonte grise sont le graphite, la ferrite et la perlite.

Dans les fontes blanches, on trouve de la cémentite, de la perlite et de la martensite.

Le silicium se présente dans les produits métallurgiques sous quatre états différents, au moins. Ceci découle des recherches de MM. Carnot et Goutal, de MM. Moissan, Lebeau, etc.

Le silicium peut être dissous dans le fer, il peut donner naissance aux combinaisons Fe^2Si, FeSi et $FeSi^2$. Enfin, si le produit contient suffisamment de manganèse, il peut donner naissance à un siliciure double M^3Si, M représentant la somme Fer + Manganèse.

L'état du soufre dans les produits métallurgiques a fait l'objet d'une étude très approfondie et toute récente de la part de MM. Le Chatelier et Ziegler.

Dans le fer fondu, le soufre donne du sulfure FeS, qui forme une enveloppe aux grains cristallins du fer.

Lorsqu'on se trouve en présence de manganèse, il se forme tout d'abord un composé MnS ; ceci explique ce fait, bien connu en métallurgie, que le manganèse annule dans une certaine mesure les effets si nuisibles du soufre ; en effet, le sulfure de manganèse fond à une température très élevée et est insoluble.

Bien que MM. Le Chatelier et Ziegler n'aient pas étudié l'état du soufre dans les produits très carburés, ils ont signalé qu'on rencontrait fréquemment dans les fontes de moulage des cristaux très réguliers qui se rapprochent du sulfure de manganèse.

D'autre part, MM. Carnot et Goutal ont été conduits à admettre l'existence du composé MnS dans les fontes sulfureuses et manganésifères.

C'est à M. Stead que l'on doit l'étude la plus complète sur l'état du phosphore dans les produits sidérurgiques.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

Au-dessous de 1,70 0/0, la masse consiste en une solution solide du phosphure Fe^3P dans un excès de métal ; cette solution est saturée à 1,70 0/0.

Pour les teneurs comprises entre 1,70 et 10,20 0/0, il y aurait une quantité variable de la solution saturée de phosphure de fer à côté d'un mélange eutectique à 10,20 0/0 de phosphore, composé de 61 0/0 de Fe^3P et de 39 0/0 de la solution saturée de Fe^3P.

Le manganèse, nous l'avons déjà dit, a une tendance à se combiner au soufre et au silicium. S'il est en quantités suffisantes, il peut donner naissance à des carbures doubles qui dérivent tous de la cémentite dans laquelle une certaine quantité de manganèse s'est substituée au fer.

MM. Carnot et Goutal en ont isolé un certain nombre : $(MnFe^4)^3C^5$; $(MnFe^2)^3C^3$; $(Mn^2Fe)^3C^3$; $(Mn^4Fe)^3C^3$. C'est le premier que l'on trouverait dans les fontes.

Ce court aperçu sur l'état des impuretés dans les produits sidérurgiques donne une idée de la complexité du problème métallographique des fontes qui, d'ailleurs, n'est pas encore entièrement résolu.

Nous résumerons dans le second volume les recherches que nous avons faites et que nous continuons encore sur la microstructure des aciers spéciaux. Nous verrons la coïncidence parfaite qui existe entre les propriétés mécaniques et l'aspect micrographique et nous en conclurons l'importance industrielle de cette importante méthode d'essais qu'est la métallographie.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

Arnold, *Engineering*, mai 1896 ; — *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1890, 1894, 1899 ; — *Id.*, meeting d'août 1898 et mai 1901 ; — *Proceedings Institution of Civils Engineers*, 1895 ; — *The mineral Industry*, 1896 ; — *The Metallographist*, janvier 1899.

Behrens, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, 1891 ; — *la Structure microscopique des alliages et des métaux* (Voss, éditeur ; Hambourg, 1894) ; — *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1891, 1894.

Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement* de février 1896 ; mars 1897 ; juin 1898 ; — *Comptes Rendus*, 1896, 1898 ; — *Génie civil*, décembre 1896 ; — *Metallographist*, 1, n° 2 ; — *Id.*, 2, n° 1 ; — *Revue générale des Sciences*, 30 décembre 1896.

Commission de l'Iron and Steel Institute, *Journal* de cette Société, 1902, t. I.

Dolliak, Traduction dans la *Revue d'Artillerie*, août 1884.

Ewing et Rosenhain, *Phil. Trans.*, 193-354.

Grenet et Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, mai 1902.

Guillemin, *Comptes Rendus*, 1892.

Guillet, Association des Méthodes d'Essais (Groupe français), séances de 1903 et 1904 ; — *Bulletins de la Société d'Encouragement*, 1903 et 1904 ; — *Génie civil*, 1902, 1903 et 1904 ; — *les Aciers spéciaux* (*Aciers au nickel, manganèse et silicium*), Ve Dunod, éditeur ; — *les Alliages d'aluminium* (thèse de doctorat, Blanchard, libraire) ; — Société des Ingénieurs civils de France, juillet 1903-février 1904 ; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1902, 1903 et 1904.

Hannover, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, août 1900 ; — Hein, Congrès de l'Association des Méthodes d'Essais, Budapest, septembre 1901 ; — *Stahl und Eisen*, 1900 ; — *Techn. Versuchsanstalt*, 1900, 315 ; — *Zeitung Deutsch Ing.*, 1900.

Kick, *Technische Blaetter*, 1873.

Le Chatelier (Henry), — *Bulletin de la Société d'Encouragement*, septembre 1900 ; — *Cours du Collège de France*, années scolaires, 1899, 1900, 1900-1901 ; — *Revue générale des Sciences*, 1899.

Le Chatelier et Ziégler, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1902.

Martens, *Zeitung des Vereins deutscher Ingénieure*, 1878, 1881 ; — *Stahl und Eisen*, septembre 1882 ; avril 1887 ; mai 1889 ; mai 1892 ; juillet 1892 ; septembre 1894 ; juin 1895 ; octobre 1895.

Osmond, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, mai 1895 ; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1891, 1894, 1895, 1899 ; — *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1891, t. I, p. 100 ; 1894, t. I, p. 316 ; 1895, décembre ; — *la Lumière électrique*, février 1890 ; — *la Métallographie considérée comme méthode d'essais*, Stuttgart, 1897 ; — *Rapport à la Commission des Méthodes d'essais des matériaux de construction*, octobre 1892 ; — *Transactions of the*

american Institute of Mining Engineers (Congrès de Chicago), 1893 et 1897; — *The Metallographist*, 6 octobre 1899; janvier 1900; janvier 1901.

Osmond et Cartaud, *Annales des Mines*, janvier 1900; août 1900.

Osmond et Roberts-Austen, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, août 1896.

Osmond et Werth, *Théorie cellulaire des propriétés de l'acier* (*Annales des Mines*, juillet-août 1885).

Roberts-Austen, *Institution of the chemical Engineers*, février 1899.

Saniter, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1896.

Sauveur, *Engineering and Mining Journal*, juin et novembre 1897; — *Journal Iron and Steel Institute*, 1897; — *Metallographist* dans les divers volumes de 1898 à 1902; — *Transactions American Institution of Mining Engineers*, 1893; — *Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. Contribution à l'étude des alliages métalliques.*

Sorby, *British Association Report*, 1864, t. II, p. 189; 1865, t. I, p. 139; — *Engineering*, 16 janvier 1891; — *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1886, t. I, p. 140; 1887, t. I, p. 255; 1893, t. I, p. 365; — *Proceedings of the Royal Society*, 13-333; — *The Engineer*, 27 octobre 1882.

Stein, *Stahl und Eisen*, septembre 1888.

Tschernoff, *Société technique impériale de Russie*, avril 1868; décembre 1878.

Stead, *Engineering*, décembre 1901; — *Iron and Steel Institute*, 1894-1897; — meeting de mai 1898, 1900, 1902; — *Metallographist*, juillet 1898, octobre 1898, octobre 1899.

Wedding, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1885, p. 187; 1886, p. 989; — *Stahl und Eisen*, septembre 1885, octobre 1886; février 1887, avril 1889, novembre 1891, mai 1892, novembre 1893, octobre 1894; — *Mittheilungen aus den Technischen Versuchsanstalten zu Berlin*, 1886.

CHAPITRE V

RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

Principe. — La détermination de la résistance électrique des alliages métalliques est une des méthodes les plus importantes qui permettent de déterminer leur constitution.

Il faut distinguer deux problèmes bien différents qui peuvent s'énoncer comme suit :

1° Chercher la constitution des alliages en se rendant compte de la variation de leur résistance électrique avec le pourcentage des métaux contenus et en opérant à température fixe ;

2° Chercher pour un alliage déterminé la loi de variation de la résistance électrique en fonction de la température.

Dans l'un et l'autre cas, des variations brusques de la valeur de la résistance électrique indiqueront une transformation. Cette méthode a été utilisée simultanément par MM. Hopkinson et H. Le Chatelier.

Méthodes. — Il y a dans ces méthodes deux points à considérer :

1° La méthode même pour déterminer la résistance ;

2° Le moyen de chauffage à utiliser, lorsque l'on veut déterminer la variation de la résistance en fonction de la température. Nous n'avons pas à insister sur ces moyens qui sont ceux décrits à propos des courbes de refroidissement.

Mesure des résistances. — Plusieurs méthodes peuvent être employées suivant le cas.

Méthode permettant la détermination de la variation de résistance. — On peut se proposer, comme l'a fait tout dernièrement M. Boudouard[1] pour les fers et aciers, de ne déterminer que la variation de la résistance électrique avec la température et non celle-ci en valeur absolue. On peut alors utiliser la méthode suivante : une source d'énergie électrique P (*fig.* 71) constituée par des accumulateurs ou des piles permettant d'obtenir, pendant la durée d'une expérience, un courant d'une intensité constante, envoie un courant dans un circuit dans lequel se trouve intercalée une résistance R qui permet de régler l'intensité du courant, un ampèremètre M qui donne la valeur de cette intensité et le barreau métallique AB dont on étudie la variation de la résistance électrique.

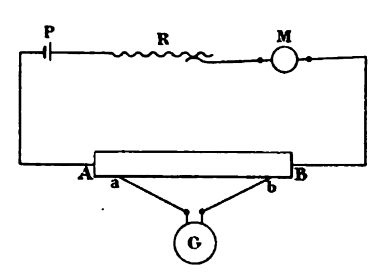


Fig. 71. — Détermination comparative des résistances électriques.

Deux points *a*, *b* de ce barreau sont reliés aux bornes d'un galvanomètre G à cadre mobile, et l'on mesure les déviations de cet appareil par la méthode de Poggendorf. Les extrémités A et B sont reliées au courant par des fils matés; les fils qui partent de *a* et de *b* sont également matés et ils sont en platine, afin d'éviter aux endroits de soudure la production possible de courants thermoélectriques. Avec cette méthode, il suffit de noter la température à laquelle on opère, la déviation Δ du galvanomètre lorsque passe un courant d'intensité connue I et la déviation *d* qu'éprouve le galvanomètre sous l'influence des courants thermoélectriques; d'où l'on déduit la déviation corrigée :

$$D = \Delta - \delta.$$

Si l'on admet I constante pour toutes les expériences faites,

1. *Journal of the Iron and Steel Institute*, mai 1903.

on pourra tracer des courbes de variation de la résistance électrique en portant T sur l'axe des x, D sur l'axe des y.

Si I est variable, on portera sur l'axe des y les valeurs du rapport $\frac{D}{I}$.

Mais le plus souvent on cherche à connaître la valeur absolue de la résistance électrique du métal que l'on étudie. On est obligé alors d'employer l'une des méthodes suivantes :

Pont de Wheatstone (*fig.* 72). — Quatre résistances a, b, c, d sont disposées sur les quatre côtés d'un losange ABCD.

L'une des diagonales AB contient la pile P; l'autre diagonale CD renferme le galvanomètre G.

Soit d la résistance à mesurer qui est placée sur le côté BC du losange. On a, le galvanomètre étant au zéro :

$$\frac{d}{c} = \frac{a}{b}.$$

D'où :

$$d = c \times \frac{a}{b}.$$

Il suffira donc de faire varier les résistances a, b et c, de

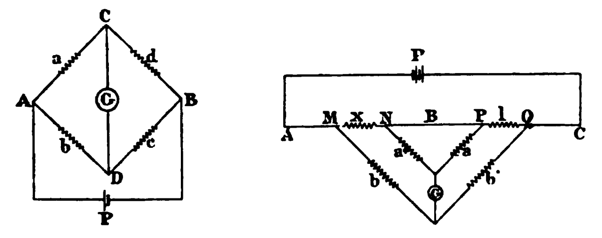


Fig. 72. — Pont de Wheatstone. Fig. 73. — Pont de Lord Kelvin.

façon à ce que le galvanomètre soit au zéro; dans ces conditions, la résistance inconnue d est définie comme il est indiqué ci-dessus.

Les branches a et b, dites branches de proportion, comprennent chacune trois bobines de 10, 100, 1000 ohms.

La branche c, dite branche de comparaison, possède des

bobines permettant de faire toutes lés résistance depuis 1 à 10.000 ohms.

Pont de lord Kelvin (*fig.* 73). — Le grand reproche que l'on doit adresser au pont de Wheatstone réside dans ce qu'il ne permet pas de mesurer des résistances inférieures à un centième d'ohm. En effet, la résistance des contacts avec les bornes d'attache vient s'ajouter à celle du corps dont on mesure les résistances.

Le pont de lord Kelvin permet, au contraire, d'éliminer l'influence des contacts.

La barre dont on veut mesurer la résistance se trouve en MN; on vient appuyer, au moyen de couteaux reliés convenablement au reste de l'appareil, en deux de ses points; ceci détermine la partie utile de la barre, soit x la résistance de cette partie de la barre.

On a, d'autre part, une résistance l connue et quatre résistances a, b, a_1, b_1, entre lesquelles est jeté un galvanomètre G ; enfin une pile située en P envoie le courant dans le circuit. Lorsque le galvanomètre est au zéro, on obtient, en exprimant que l'intensité du courant entrant des deux côtés du galvomètre est la même, la relation :

$$x = l\frac{b}{b_1} + \frac{by}{a + a_1 + y}\left(\frac{a_1}{b} - \frac{a}{b_1}\right).$$

Si l'on prend les précautions nécessaires pour que le second terme soit négligeable ou même nul, c'est-à-dire si l'on fait $a_1b_1 = ab$, on obtient $x = l\frac{b}{b_1}$.

Pont de lord Kelvin. — Montage Carpentier. — Le pont construit par la maison Carpentier est l'un des plus simples et des plus pratiques. Il permet de mesurer les résistances comprises entre 1 microhm et 1 ohm.

Le pont est formé par deux couronnes de cuivre concentrique divisées en plusieurs secteurs; la couronne extérieure est divisée en quatorze secteurs, la couronne intérieure en

deux seulement. Un bras isolant porte à chacune de ses extrémités un frotteur qui est constitué par un ressort-lame. Celui-ci appuie sur les couronnes et les réunit. Ces secteurs se trouvent reliés au point de jonction des deux séries de résistance qui constituent les bras de proportion du pont.

On lit directement la valeur du rapport qui peut être égal à $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{10}$, 1, 10 et 100.

D'autre part, une tige de maillechort parfaitement calibrée et très bien étalonnée sert de résistance de comparaison. A cet effet, un curseur mobile peut se déplacer sur cette tige ; il est muni d'un repère qui se trouve toujours en face d'une graduation qui indique directement la valeur de la résistance à mesurer.

Voici comment se fait une expérience : les bornes 1 et 2 marquées « courant » sont reliées à la résistance que l'on veut mesurer, et cela en dehors des points entre lesquels la mesure doit être faite. Les points 3 et 4 marqués « dérivation » sont reliés aux points entre lesquels on veut mesurer la résistance électrique. Enfin les bornes du galvanomètre et celles de la pile sont reliées à celles qui portent les mêmes indications sur l'appareil.

On déplace le curseur sur la tige étalonnée jusqu'à ce que le galvanomètre placé primitivement au zéro y revienne.

La résistance inconnue est alors égale à la valeur de la résistance lue sur la graduation placée au-dessous de la tige de comparaison multipliée par le coefficient que l'on lit sur la couronne.

La mesure est donc, en elle-même, extrêmement simple et rapide.

Exemples. — Il semble, comme l'a fait remarquer M. Henry Le Chatelier, que, dans le cas d'alliages constitués par la juxtaposition de cristaux de deux métaux, la conductibilité à température constante doive être la somme des conductibilités propres des quantités des deux métaux entrant dans l'alliage.

Ceci est juste pour un certain nombre d'alliages qui ont été étudiés par Matthiesen ; notamment zinc-cadmium ; zinc-étain ; cadmium-étain; cadmium-plomb; plomb-étain. Les courbes obtenues (*fig.* 74) sont des droites reliant les valeurs relatives de la conductibilité des deux métaux à l'état pur.

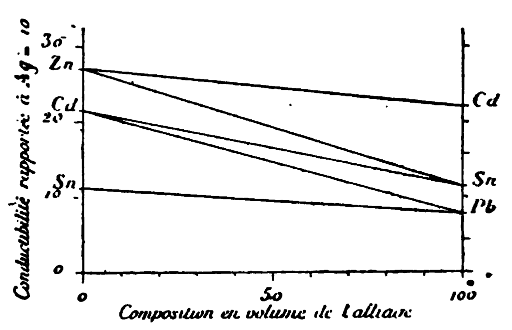


FIG. 74. — Résistance électrique des alliages, Cd-Zn, Cd-Sn, Cd-Pb, Sn-Zn, Sn-Pb.

Mais généralement la conductibilité d'un métal est très nettement abaissée par l'addition d'un autre métal, même en petite quantité.

Il en est ainsi, comme l'a montré Matthiesen, pour les alliages étain-antimoine, étain-bismuth, plomb-antimoine, plomb-bismuth, or-argent, or-cuivre (*fig.* 75). M. le Chatelier pense que ces irrégularités sont dues à la production de mélanges isomorphes. Il arrive aussi fréquemment que les courbes de conductibilité présentent une autre allure et notamment un maximum. Ce maximum correspond à une combinaison ; ceci n'a pu être établi que par comparaison avec les résultats obtenus par d'autres méthodes de recherches, notamment la détermination des courbes de fusibilité. Nous reproduisons les

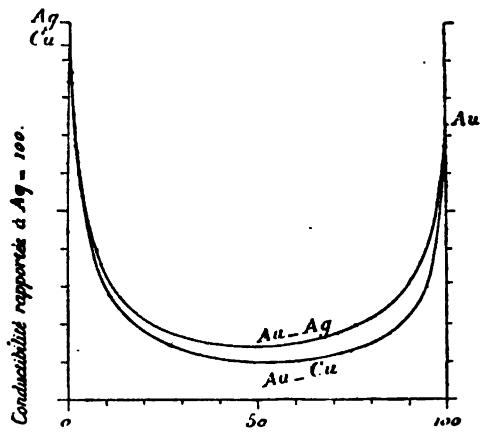


FIG. 75. — Détermination de la résistance électrique : alliages, Cu-Au et Ag-Au.

courbes relatives aux alliages antimoine-cuivre; étain-cuivre; étain-or et argent-cuivre, qui présentent des maxima correspondant aux combinaisons $SbCu^4$, $SnCu^3$, SnAu (*fig.* 76, 77 et 78).

Nous n'avons parlé jusqu'ici que d'exemples de détermination de la résistance électrique à température constante; il nous reste à étudier des exemples où la variation de la résistance électrique avec la température donne des renseignements précieux sur les transformations allotropiques éprouvées par le métal.

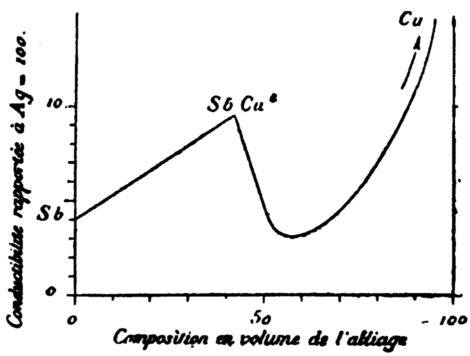


Fig. 76. — Résistance électrique des alliages CuSb.

M. Le Chatelier a particulièrement étudié la résistance électrique des produits métallurgiques à ce point de vue. Nous reproduirons la conclusion de ses importantes études [1] :

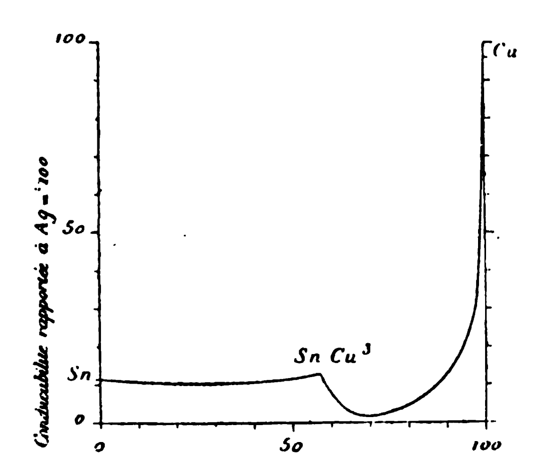


Fig. 77. — Résistance électrique des alliages SnCu.

1° Pour le fer, la transformation de 850° est très nettement accusée par la méthode électrique. Cette tranformation existerait dans l'acier comme dans le fer doux.

Au contraire, la transformation de 750° et celle de la

1. *Contribution à l'Étude des Alliages*, de la Société d'Encouragement.

recalescence se font à peine sentir sur la résistance électrique ;

2° Dans les aciers au nickel, le déplacement des points de transformation varie d'une façon continue avec la composition de l'alliage et ne se dédouble pas. Les alliages fer-nickel ne sont pas constitués par une combinaison de ces métaux juxtaposés à un excès de l'un ou l'autre d'entre eux, mais forment un mélange chimiquement homogène, un mélange isomorphe ;

3° L'acier manganèse, découvert par M. Hadfield, présente deux variétés, l'une magnétique, l'autre non magnétique, caractérisées par des résistances électriques différentes ;

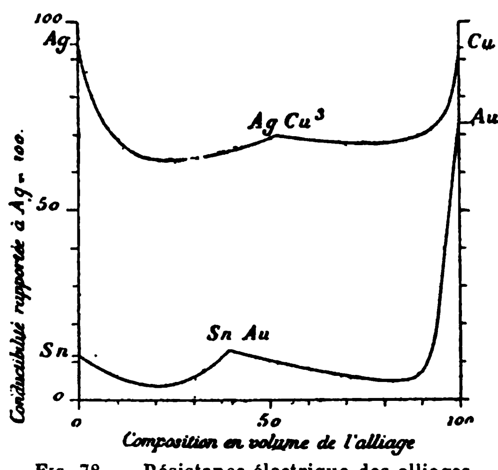


Fig. 78. — Résistance électrique des alliages Cu-Ag et Sn-Au.

4° L'étude des résistances électriques a permis de caractériser certaines transformations allotropiques qui n'étaient pas encore connues, particulièrement celles de 730° dans le laiton, de 500° dans le bronze d'aluminium, de 350° dans le zinc, de 690° dans un alliage cuivre fer-nickel.

Chaque variété allotropique possède une courbe distincte en fonction de la température. Le point où se trouve l'intersection des courbes donne par conséquent la température de transformation de l'une des variétés dans l'autre.

Enfin, on doit ajouter que, si l'on compare les points de transformation présentés par des métaux purs et ceux présentés par leurs alliages, on voit si les métaux existent dans ces alliages à l'état de juxtaposition, à l'état de mélanges isomorphes ou à l'état de combinaison.

Dans le cas de juxtaposition, on doit retrouver les points des métaux constituants ; dans le cas de mélanges isomorphes, les points de transformation se déplacent d'une façon continue avec la composition ; dans le cas d'une combinaison ou il n'y a plus de point de transformation, ou on obtient un point spécial suivant que la combinaison présente ou ne présente pas de transformation.

Dans l'étude que M. Boudouard a faite tout récemment et dont nous avons déjà parlé, les courbes ont été tracées en prenant comme axes des x les températures et comme axe des y la valeur $\frac{D}{I}$, I étant l'intensité du courant que l'on fait passer dans le barreau, et qui, d'après les indications données sur le dispositif employé, est lue à l'ampèremètre, D étant la déviation corrigée, c'est-à-dire la déviation Δ lue sur le galvanomètre, — la déviation δ correspondant à la différence de potentiel d'ordre thermoélectrique.

En traçant ces courbes pour un certain nombre d'aciers, M. Boudouard est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les phénomènes de variation de résistance électrique du fer et des aciers en fonction de la température sont réversibles pour les températures extérieures à celles où se produisent les transformations allotropiques. Mais, dans la région des points critiques, il y a un écart entre les courbes à l'échauffement et au refroidissement qui est d'autant plus notable que l'acier est plus carburé ;

2° La courbe des variations de résistance des fers et aciers ne change pas de forme parabolique, de la température ordinaire à celle où commencent les transformations à 800°, elle devient linéaire ;

3° Tandis que les transformations A_1 et A_2 ne sont pas très nettement indiquées par des variations dans la résistance électrique, la transformation A_3 est très brusque ;

4° Dans les aciers au carbone, la résistance électrique croît nettement avec la teneur en carbone. L'introduction du chrome et du tungstène augmente la résistance sensiblement dans le

rapport de 1 à 2. — Mais cet accroissement ne persiste pas aux températures élevées, où les aciers au chrome et au tungstène ont une résistance qui est sensiblement la même que celle des aciers au carbone ;

5° Le manganèse, à la température ordinaire, rend la résistance d'un acier au moins trois fois plus grande; le nickel augmente bien plus la résistance électrique que le manganèse. Ces deux métaux donnent un accroissement de la résistance plus faible à chaud qu'à froid.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

Barrett, *Conductibilité électrique et Perméabilité magnétique des alliages de fer* (*Scient. Trans. of the Royal Dublin Society*, VII, 2 janvier 1900, p. 67). En commun avec MM. Brown et Hadfield.

Benedicks, *Résistance électrique du fer et de l'acier* (*Zeitsch. physik. Chemie*, t. L, p. 545, 1902).

Benoit, *Résistance électrique des métaux* (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. LXXVI, p. 342).

Boudouard, *Iron and Steel Institute*, meeting de mai 1903 (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1903).

Cailletet et Bouty, *Résistance électrique du fer* (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. C, p. 1188).

Guillaume, *Aciers au nickel; dilatation* et *résistance électrique* (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CXXV, p. 235; — *Théorie des aciers au nickel* (*Revue générale des Sciences*, 1903, p. 705 et 764).

Guillet, *Constitution des alliages* (*Génie civil*), 1902, tome XLI.

Hadfield, *Iron and Steel Institute*, mai 1894.

Harrison, *Variations de force électromotrice* et *de résistance électrique du nickel, du fer et du cuivre* (*Philos. Magaz.* et *Journ. Sc.*, février 1902, p. 177).

Hopkinson, *Variation de résistance électrique* (*Philos. Trans.*, p. 443, 1889).

Kohlrausch, *Résistance électrique des aciers* (*Wiedemann Annalen*, t. XXXIII, 1887).

Le Chatelier (H.), *Résistance électrique des fers et aciers* [*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CX, p. 283 (1890); t. CXI, p. 454 (1890); t. CXII, p. 40 (1891); t. CXIX, p. 272 (1894); t. CXXVI, p. 1709 (1898); t. CXXVI, p. 1782 (1898)]; — *Contribution à l'étude des alliages* (ouvrage publié par la Société d'Encouragement de Paris, p. 414) ; — *Résistance électrique des aciers* (*Journ. Physique*, t. VII, p. 199 (1891) ; — *Transformations allotropiques du fer* (Société physique, séance du 20 avril 1894) ; — *Notice*

sur les travaux scientifiques de M. H. Le Chatelier (Gauthier-Villars, éditeur, 1897 et 1900).

Lodge, *Phil. magaz.*, 1871.

Martens, Palzoow et Wedding, *Résistance électrique des aciers* [*Mittheilüng. aus der k. technischen Versuchsanstellen;* Ergänzungsheft II (1887), Ergänzungsheft I (1888)].

Matthiesen et Vogt, *Résistance électrique des fers* (*Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 431, 1863).

Mathiews, *Electrical World and Engineer*, 4 octobre 1902; — *The Metallographist*, octobre 1903.

Mousson, *Résistance électrique des aciers* (Widemann, *Lehre von der Elektricität*, t. I, p. 502-510, 1882).

Osmond, *Résistance électrique du fer et de l'acier, ses rapports avec la composition chimique, la trempe et le recuit* (*Rap. de la Comm. des Méthodes d'essais des matériaux de construction*, 10 octobre 1892).

Schneider et Cie, *Résistance électrique des fers* (*Industrie progressive*, 1er décembre 1881).

Smith, Knoth et Macfarlane, *Proceedings Soc. royale Edimbourg*, t. VIII, p. 629.

CHAPITRE VI

THERMOÉLECTRICITÉ

Principe. — On sait, comme nous l'avons indiqué plus haut, en donnant le principe du thermo-couple de M. Le Chatelier, que la soudure de deux métaux portés à une certaine température est le siège d'une certaine force électromotrice qui ne dépend que de la température, à la condition qu'aucune transformation allotropique n'intervienne dans l'un des métaux utilisés.

Si, donc, employant deux métaux, dont l'un ne peut subir, pour les limites entre lesquelles aura lieu l'expérience, aucune transformation, et si l'on enregistre les variations de la force électromotrice données par le thermo-couple ainsi formé aux différentes températures, on pourra noter des variations brusques qui dénoteront une transformation de la part du second métal.

En un mot, la détermination du pouvoir thermoélectrique d'un couple formé par le métal à étudier et un autre métal convenablement choisi pourra donner des renseignements précis sur les transformations que peut subir le premier.

Méthodes. — Pour faire l'étude d'un couple thermoélectrique, on peut suivre deux méthodes.

On peut simplement relier les fils du couple aux bornes d'un galvanomètre gradué en microvolts. On n'a qu'à noter

les déviations obtenues pour les différentes températures. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter un galvanomètre qui soit relativement peu sensible pour que l'on ne soit pas appelé à sortir de l'échelle. Mais elle a l'avantage de ne nécessiter aucune manipulation de la part de l'expérimentateur, qui peut, par conséquent, être tout entier à l'observation du galvanomètre et du thermomètre, qui, placé à côté du couple, lui indique la température à laquelle celui-ci a été porté.

La seconde méthode est celle dite du zéro : elle est beaucoup plus précise que la première, elle consiste à ramener toujours le galvanomètre au zéro en interposant une résistance dont on connaît la valeur. Cette seconde méthode présente le grave inconvénient de nécessiter une manipulation assez longue pendant laquelle la température peut changer.

Il faut donc ne l'utiliser que lorsqu'on peut employer une enceinte à température fixe; de ce fait, les expériences sont évidemment très limitées.

La première de ces deux méthodes a été la plus usitée ; elle a permis d'établir les courbes de forces électromotrices avec un très grand nombre de poiuts.

Nous n'avons rien à dire des appareils mêmes qui sont utilisés en thermoélectricité; on emploiera comme source de chaleur des fours électriques comme ceux que nous avons déjà décrits; le thermomètre indiquant la température à laquelle le thermo-couple est porté sera constitué par un couple platine, platine-rhodié.

Mais nous tenons à insister sur le choix du métal qui, avec celui dont on veut déterminer le pouvoir thermoélectrique, doit constituer le couple à étudier. Le choix dépendra évidemment de la limite supérieure de température que l'on doit atteindre; il est de toute évidence que, si l'on veut chercher la variation du pouvoir thermoélectrique d'un métal dans certaines limites, il ne faut pas songer à lui associer un autre métal qui subisse durant le chauffage des transformations ou des volatilisations.

Comme l'a fort bien fait remarquer M. Belloc dans un impor-

tant travail sur lequel nous aurons à revenir, le cuivre a souvent été employé à tort ; en effet, il fond à température relativement basse (1,033°) et, de plus, il est volatil à 900°.

Dans tous les cas, le platine peut être adopté.

Exemples. — La thermoélectricité a particulièrement été utilisée pour l'étude des fers et aciers. Cependant Tait a tracé les diagrammes relatifs aux pouvoirs thermoélectriques d'un certain nombre de métaux associés au plomb.

Un travail tout récent[1] de M. Belloc jette, nous semble-t-il, quelque clarté sur l'utilisation de cette intéressante méthode ; l'étude a porté sur des séries d'aciers au carbone plus ou moins carburés. Dans une première série d'essais; chaque échantillon a été soumis à deux cycles identiques de températures ; en partant de la température ordinaire et y revenant après avoir chauffé à environ 1100°, les résultats obtenus dans le premier cycle n'ont pas été retenus, cette opération n'ayant pour but que de donner un recuit définitif aux fils d'acier dont l'état moléculaire aurait pu être modifié par le travail.

Pour le second cycle, on a fait des observations tant à l'échauffement qu'au refroidissement. Au-delà de 700°, on obtient des chiffres différents dans les deux cas.

Les courbes tracées en portant sur l'axe des x la température et sur l'axe des y les microvolts ont toutes la même allure ; ce sont des courbes ascendantes présentant trois points d'inflexion ; leurs points de départ sont en relation avec la teneur en carbone.

« Par conséquent, dit M. Belloc, quand on passe du fer aux différents types d'aciers, la courbe électromotrice n'est pas altérée, mais simplement déplacée. »

D'autre part, M. Belloc a tracé les courbes $\frac{dE}{dt}$, E étant la force électromotrice, t la température. Ayant établi le tableau

1. Thèse de doctorat, Gauthier-Villars, 1903.

des valeurs de E à des températures variant de 40 en 40°, on en déduit les valeurs de $\frac{dE}{dt}$ en prenant les différences des deux valeurs successives de E et, en divisant par 40°, on obtient ainsi la variation de la force électromotrice en microvolts par degré. En traçant ces courbes, M. Belloc est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les courbes sont loin d'être rectilignes. Elles indiquent d'abord un premier minimum vers 380°; puis, elles remontent, étant sensiblement confondues. A partir d'une certaine température, variable avec la teneur en carbone, elles se détachent les unes des autres, passent par un maximum, descendent isolément jusqu'à un second minimum particulier à chacune d'elles, pour se rencontrer ensuite et se confondre vers 1080°;

2° La forme générale des courbes est toujours la même et indépendante de la nature et de la provenance des échantillons. Le point de départ de chaque courbe est en relation avec la teneur en carbone;

3° Des observations faites, on peut déduire la courbe des aciers idéaux, c'est-à-dire formés seulement de fer et de carbone; nous les reproduisons ici (*fig.* 79);

4° En résumé, il est hors de doute que les valeurs de $\frac{dE}{dt}$ d'un couple acier-platine peuvent se caractériser par une courbe ayant :

a) Un minimum commun à tous les couples vers 380°, correspondant à 8,75 microvolts;

b) Un maximum dont l'abscisse et l'ordonnée sont en relation inverse avec la teneur en carbone, l'abscisse variant de 680° à 820°, et l'ordonnée de 16 à 20 microvolts;

c) Un second minimum particulier à chaque courbe, dont l'abscisse est distante du maximum de 120° environ et dont l'ordonnée diffère de ce même maximum de 4 microvolts environ.

La partie intéressante de ces diagrammes réside dans la région située en 700° et 1000°. Le rôle du carbone est de détacher les courbes les unes des autres et de les étaler entre un

maximum et un minimum suivant la teneur en carbone.

Les déductions que l'on peut tirer de la méthode thermo-électrique appliquée aux aciers sont les suivantes :

Comme la méthode de résistance électrique, la méthode thermoélectrique met en évidence dans le fer un seul des points critiques, le point a_3. — Le maximum de la courbe en $\frac{dE}{dt}$ indique qu'à partir de cette température la variation de cette force électromotrice subit un changement brusque corré-

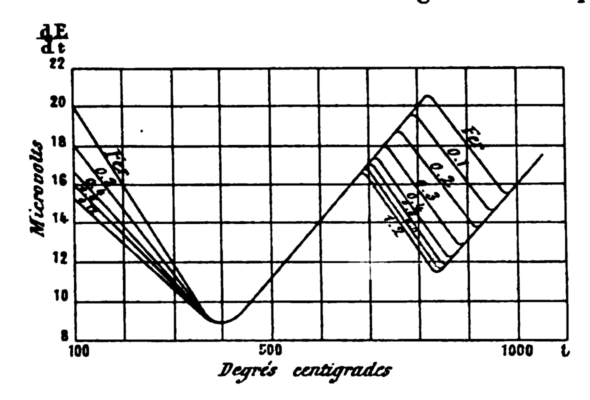


Fig. 79. — Thermoélectricité des fers et aciers. Courbes théoriques.

latif d'une modification isomérique qui se produit dans le fer.

Quand du fer on passe aux aciers, on ne change rien à la forme générale des courbes ; on ne fait que déplacer la position du maximum.

A la fin de son intéressant mémoire présenté en mai 1903 à la séance de l'Iron and Steel Institute, sur la détermination des points de transformations allotropiques du fer et de ses alliages par la mesure des variations de la résistance électrique en fonction de la température, M. Boudouard parle de la thermoélectricité des fers et des aciers.

Il faut, tout d'abord, remarquer qu'au courant de son travail il a montré l'importance des différences de potentiel d'origine thermo-électrique ; nous avons dit, dans le chapitre touchant aux résistances électriques, que la déviation donnée Δ était

corrigée d'une déviation δ provenant de couples thermo-électriques. Si l'on trace les courbes des variations de différences de potentiel des deux extrémités du barreau en fonction de la température on y verra nettement les points de transformations allotropiques des fers et aciers.

En utilisant la disposition indiquée par M. Salladin et que nous avons décrite à propos des courbes de refroidissement, M. Boudouard a pu enregistrer le phénomène.

Toutes les courbes, soit à l'échauffement, soit au refroidissement, présentent la même allure; leur forme particulière n'est due qu'au mode particulier de chauffage. Tout au début de l'expérience, comme le chauffage est rapide, la différence de température qui existe entre les deux extrémités du barreau, et par conséquent la force électromotrice, croissent avec rapidité; elles passent par un maximum et vont ensuite en diminuant, tandis que la température augmente. Pendant le refroidissement, il arrive un moment où l'extrémité la plus chaude du barreau devient la plus froide et où la différence de température changeant de signe la courbe se trouve et reste au-dessous de l'axe des x.

La courbe présentant des irrégularités, celles-ci ne peuvent correspondre qu'à des transformations moléculaires du métal, qui viennent modifier l'état thermique du barreau.

Comme l'a montré M. Boudouard, ces anomalies, d'abord très peu accentuées avec les aciers à faible teneur en carbone, s'exagèrent lorsque la teneur centésimale en carbone s'élève ou lorsqu'on introduit dans l'acier des métaux étrangers (chrome, tungstène, manganèse); elles acquièrent une importance considérable, notamment au refroidissement, pour les aciers très carburés et pour les aciers au chrome et au tungstène.

L'explication des points anguleux des courbes est donnée comme suit par M. Boudouard :

A l'échauffement, au moment de la transformation moléculaire, il y a absorption de chaleur; comme cette transformation est progressive, il se fait dans le barreau une répartition plus

uniforme de la chaleur qui est indiquée par l'existence d'un point minimum de la courbe. Ce minimum correspond en même temps au maximum d'intensité du phénomène ther-

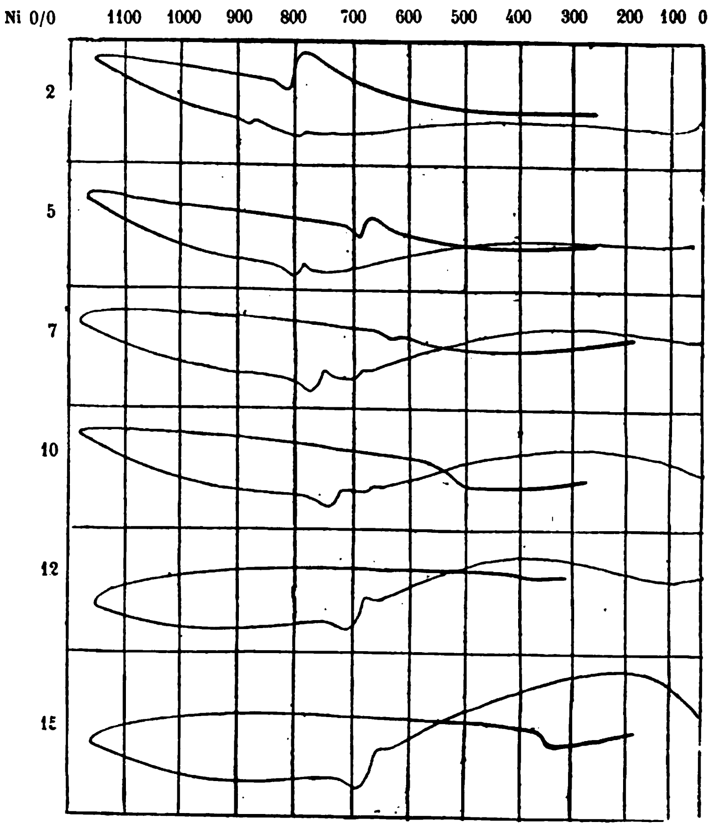


Fig. 80. — Courbes données par les aciers au nickel à 0,120 0/0 de carbone. Travaux de M. Boudouard.

mique. La courbe remonte ensuite pour rejoindre la courbe normale des variations de différences de potentiel dues simplement aux différences de températures des extrémités du barreau.

Au refroidissement le phénomène est un peu plus complexe. Par suite du dégagement de chaleur consécutif de la transformation moléculaire, on ne devrait observer qu'un maximum ; or la courbe présente un minimum suivi d'un maximum. La

température du barreau étant différente aux deux extrémités,

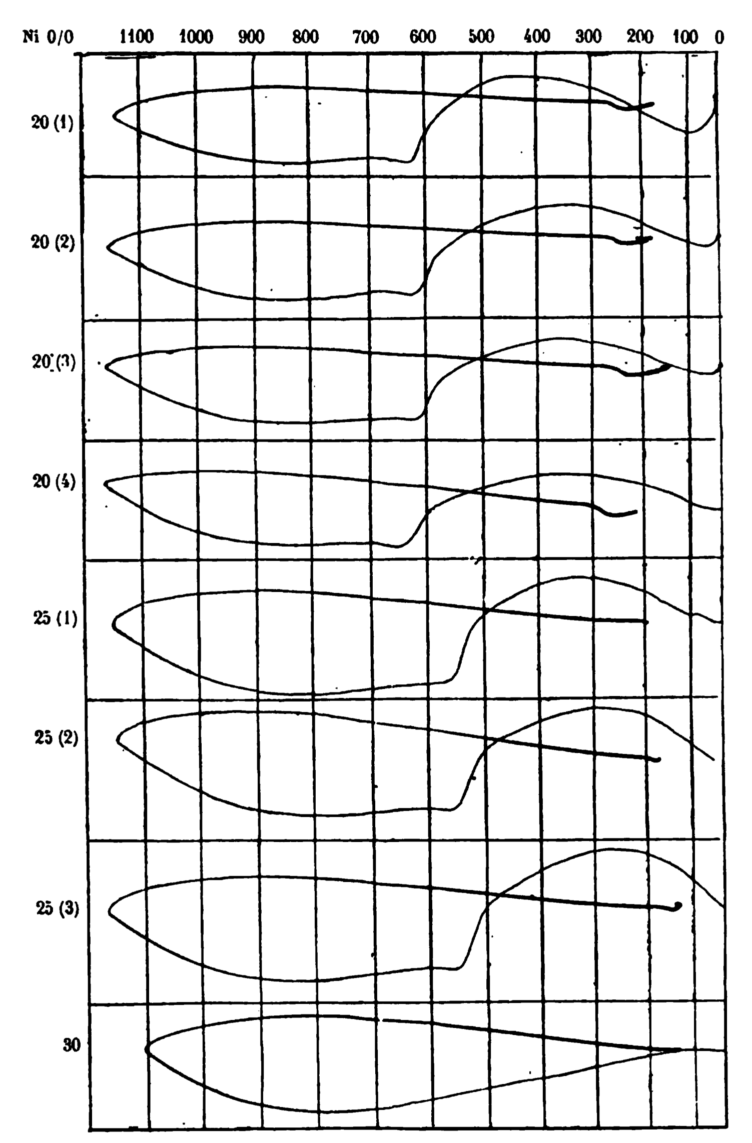


Fig. 81. — Courbes données par les aciers au nickel à 0,120 de carbone (*suite*). Travaux de M. Boudouard.

la transformation est commencée à l'une des extrémités : la

plus froide, alors qu'elle ne l'est pas à l'autre ; à ce moment, une répartition plus uniforme de la chaleur tend à se faire (point minimum de la courbe). Mais le phénomène progresse peu à peu, dans le barreau ; la différence de température, entre les deux extrémités croît, et, lorsqu'elle est maxima, la différence de potentiel correspondant atteint également son maximum. A partir de ce moment la courbe descend pour

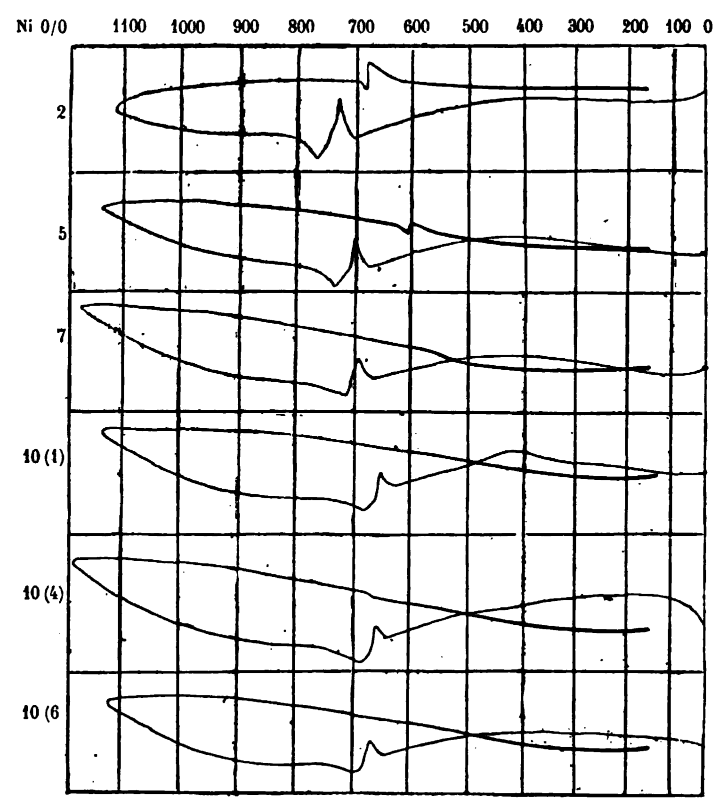


Fig. 82. — Courbes données par les aciers au nickel à 0,800 0/0 de carbone. Travaux de M. Boudouard.

rejoindre la normale des variations dues simplement aux différences de températures.

Nous donnerons, à titre d'exemples, quelques courbes obtenues par M. Boudouard sur les aciers au nickel (*fig*. 80, 81, 82, 83).

Ces aciers renferment tous 0,120 de carbone ; ils contenaient 2, 5, 7, 10, 12 et 20 0/0 de nickel. Ce sont ceux-là mêmes que nous avons utilisés dans nos recherches micrographiques.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés par M. Boudouard.

COMPOSITION		REFROIDISSEMENT	
Carbone	Nickel	Échauffement	Refroidissement
0,07	2,23	860-775-725	830-710 (peu visible)
0,125	5,23	770-695	710
0,125	7,13	690-660	650
0,132	10,10	675-650	575
0,125	12,07	640-610	420
0,110	15,17	620	360
0,176	20,40	600	300
0,160	25,85	510	175
0,120	30,00	»	»
0,800	2,20	705	695
0,776	4,90	675	625
0,815	7,09	665	560
1,050	9,79	625	»
0,760	12,27	625	»
0,796	15,04	590	»
0,800	20,01	560	»
0,790	25,06	515 (peu visible)	»
0,810	29,96	»	»

Pour certains aciers il a été fait plusieurs déterminations qui mettent en vue certaines variations. Le chiffre placé après le pourcentage en nickel près les courbes indique le nombre de chauffage.

Avant d'achever ce qui a trait à la thermo-électricité nous voudrions montrer en quelques mots comment cette méthode a permis à M. Belloc d'étudier sur les aciers un phénomène particulièrement intéressant relatif à leur décarburation.

Lorsque, après chaque expérience relative à la mesure des forces électromotrices des couples acier-platine, on démonte l'appareil, on remarque que le fil d'acier a changé de couleur, qu'il est devenu beaucoup plus blanc et que le platine, d'une part, et la terre de pipe qui entoure le couple, d'autre part, présentent une coloration violette qui est d'autant plus intense que la durée du chauffage a été plus grande.

Lorsqu'on emploie des aciers très carburés, on remarque

que la composition chimique est très altérée et que les mesures des forces électromotrices faites sur des aciers ayant subi plusieurs échauffements indiquent nettement que l'on se trouve en présence d'un acier de plus en plus doux. D'ailleurs

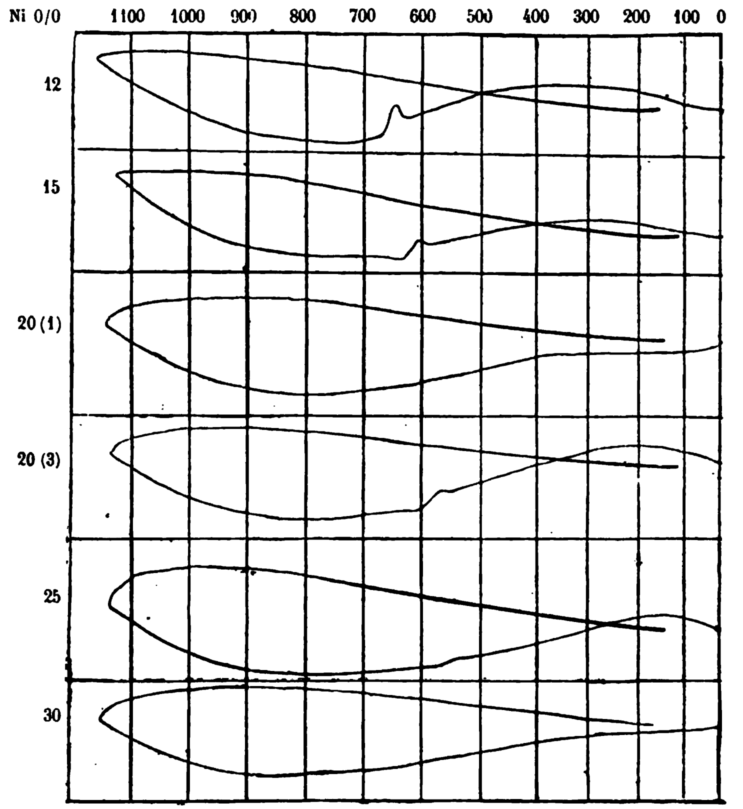


Fig. 83. — Courbes données par les aciers au nickel à 0,800 0/0 de carbone (*suite*). Travaux de M. Boudouard.

après un certain temps l'acier est devenu malléable et ne prend plus la trempe. Il y a donc eu décarburation.

M. Belloc étudia de plus près le phénomène en chauffant par courant électrique une spirale d'acier dans un récipient contenant le gaz en présence duquel on veut opérer ou en portant un morceau d'acier dans un four à chauffage électrique dans lequel circule le gaz voulu.

Les résultats obtenus sont les suivants :

La décarburation spontanée des aciers est un fait d'ordre général qui se produit chaque fois que l'on chauffe un acier au-dessous de 800° dans n'importe quel milieu.

Ce phénomène est lié à la présence des gaz occlus dans ce métal. Ces gaz sont d'autant plus difficiles à expulser que l'acier est moins carburé.

En l'absence des gaz occlus, non seulement le carbone ne disparait pas par la chauffe, mais il y a surcarburation par suite du phénomène secondaire de la volitilisation du fer dans le vide.

Parmi les travaux récents qui viennent d'être publiés sur la thermoélectricité nous tenons enfin à citer l'étude de M. Harrison[1] relative à la thermo-électricité des couples fer-cuivre et fer-nickel, et celle de M. Steinmann sur quelques bronzes, laitons, maillechorts, etc.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

Boudouard, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1903; — *Revue de Métallurgie*, février 1904.

Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 353.

Belloc, Thèse de doctorat. Gauthier-Villars, 1903.

Gaugain, *Mémoire sur les courants thermo-électriques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 1).

Tait, *Proceedings of the royal Society of Edinburg*, 1871-1872 et 1877-1888.

Barus et Strouhal, *The electrical and magnetic properties of the iron carburets* (*Bulletin of the U. S. geological Survey*, 1885).

Barus et Strouhal, *le Revenu et le Recuit des aciers en relation avec la thermo-électricité et la résistance électrique* (*Wid. Ann.*, t. XI, 1880, p. 930).

Le Chatelier (H.), *De la mesure des températures élevées par les couples thermo-électriques* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VI, janvier 1887); — *Propriétés thermo-électriques* (*Bulletin de la Société chimique*, 1886, p. 482); — *Variation de la force électromotrice des couples thermo-électriques* (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 819).

Le Chatelier et Boudouard, *Mesures des températures élevées* (G. Carré et C. Naud, éditeurs, 1900).

Harrison, *Sur la variation, avec la température, de la force électromotrice et de la résistance électrique du nickel, du fer et du cuivre aux températures comprises entre* 250° *et* 1050° (*Philosophical Magazine*, février 1902).

Steinmann *Comptes Rendus*, 130, 1900.

1. Mémoire paru dans la *Philosophical Magazine*, février 1902.

CHAPITRE VII

MAGNÉTISME

Principe. — La détermination du magnétisme d'un alliage peut très souvent donner des résultats précieux. On sait que l'on connaît trois métaux magnétiques : le fer, le nickel et le cobalt.

Se trouvant en présence d'alliages de ces métaux entre eux ou de ces métaux avec d'autres corps, on peut se proposer trois problèmes différents :

1° Reconnaître si l'alliage est ou n'est pas magnétique à la température ordinaire. S'il ne l'est pas, on en conclura à un état spécial du métal ou des métaux magnétiques dans les conditions ordinaires ;

2° Déterminer la valeur magnétique de l'alliage ; tracer, par exemple, la courbe de la variation du magnétisme avec le pourcentage d'un des métaux incorporés dans l'alliage ;

3° Rechercher qualitativement ou quantitativement, la variation du magnétisme dans un métal ou dans un alliage déterminé avec la température.

Méthodes. — Nous ne pouvons entrer ici dans le détail complet des méthodes employées pour étudier le magnétisme dans un acier.

Nous voulons seulement indiquer le principe et étudier succinctement les plus intéressantes d'entre elles. Quelques définitions nous semblent nécessaires.

On appelle *intensité de champ magnétique* en un point déterminé ou force magnétisante, $\mathcal{H}$, la quantité $\frac{F}{m}$, F étant la force qui s'exerce sur un pôle d'intensité m placé dans le champ au point considéré

$$\mathcal{H} = \frac{F}{m}.$$

Si la valeur de $\mathcal{H}$ est constante en tous points, on dit que le champ magnétique est uniforme.

Le flux de force magnétique dans une surface S est égal au produit de l'intensité du champ par la surface.

$$\Phi = \mathcal{H}S.$$

Si l'on soumet une matière non magnétique et non diamagnétique de surface S à l'action d'un champ magnétique dont l'intensité est $\mathcal{H}$, le flux de force qui traverse la surface S est :

$$\Phi = \mathcal{H}S.$$

Si l'on soumet à un champ magnétique de même intensité une surface magnétique ou diamagnétique on a :

$$\Phi = (\mathcal{H} \pm h)\, S.$$

On a :

$$\Phi = \mathcal{H}S + hS$$

dans le cas d'une surface magnétique et

$$\Phi = \mathcal{H}S - hS$$

dans le cas d'une surface diamagnétique.

La perméabilité μ d'une substance magnétique est le rapport

$$\mu = \frac{\mathcal{H} + h}{\mathcal{H}}.$$

L'induction magnétique $\mathfrak{B}$ est le rapport du flux de force à la surface

$$\mathfrak{B} = \frac{\Phi}{S}.$$

Pour les substances non magnétiques et non diamagnétiques, on a :

$$\mathfrak{B} = \frac{\Phi}{S} = \mathcal{H}.$$

Pour les substances magnétiques, on a:

$$\mathfrak{B} = \mathcal{H} + h.$$

Pour les substances diamagnétiques, on a :

$$\mathfrak{B} = \mathcal{H} - h.$$

Donc, dans le cas de substances magnétiques, l'induction magnétique est toujours supérieure à l'intensité du champ magnétique ; elle lui est inférieure dans le cas d'une substance diamagnétique ; elle lui est égale dans les autres cas.

On voit également que :

$$\mu = \frac{\mathcal{H} + h}{\mathcal{H}} = \frac{\mathfrak{B}}{\mathcal{H}}.$$

Principe des mesures. — Généralement on mesure l'induction magnétique $\mathfrak{B}$ en fonction de la force magnétisante $\mathcal{H}$. On en peut déduire μ qui est le rapport de $\mathfrak{B}$ à $\mathcal{H}$.

On fait varier $\mathcal{H}$ entre certaines limites et on en déduit $\mathfrak{B}$.

Cette mesure peut avoir lieu par diverses méthodes qui se classent comme suit :

1° Méthode de comparaison ;

2° Méthode basée sur la mesure du champ magnétique ;

3° Méthode d'arrachement ;

4° Méthode balistique.

C'est cette dernière méthode qui semble donner les résultats les plus précis. Parmi les appareils et dispositions qui permettent de l'utiliser, nous en décrirons deux particulièrement intéressants.

Méthode d'Hopkinson (*fig*. 63). — Dans cette méthode on utilise deux barreaux du métal à essayer que l'on applique bien l'un contre l'autre. Une petite bobine d'épreuve est placée entre les barreaux et est maintenue par eux, lorsque ces deux morceaux sont réunis. Si l'on vient à séparer les deux mor-

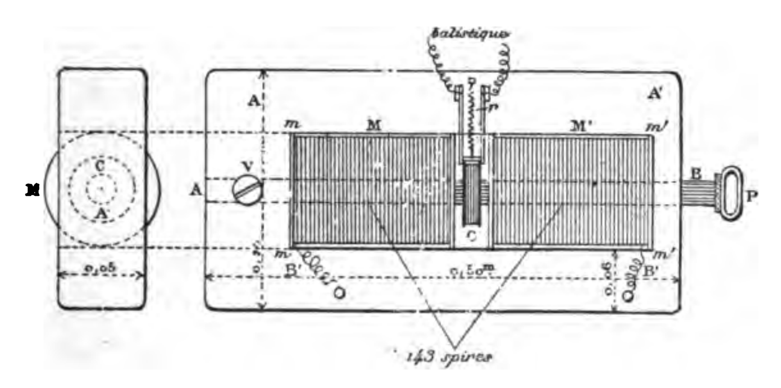


Fig. 84. — Appareil d'Hopkinson.

ceaux, la bobine d'épreuve (par effet de ressorts) s'échappe rapidement hors du champ magnétique. Les deux parties de l'échantillon sont, bien entendu, entourées par des bobines magnétisantes. La bobine d'épreuve vient se placer dans l'espace qui se trouve entre les deux bobines.

L'opération a lieu de la façon suivante : on excite les deux bobines magnétisantes par un courant dont on connaît l'intensité (on peut déduire la valeur de $\mathcal{H}$ en connaissant le nombre de spires des bobines et la longueur utile de l'échantillon), après avoir, bien entendu, placé les deux échantillons et la bobine d'épreuve en place.

On tire brusquement sur l'une des parties du barreau qui est munie d'une poignée; celle-ci se sépare, tandis que l'autre est

maintenue en place par une vis. Aussitôt la bobine d'épreuve sort du champ.

Cette bobine subit, de ce fait, une variation de flux.

Or la bobine d'épreuve est reliée à un galvanomètre balistique dans lequel elle va se décharger en donnant une quantité d'électricité proportionnelle à $\mathfrak{B}$, qui a pour valeur :

$$\frac{ns\mathfrak{B}}{r}.$$

Dans cette formule n représente le nombre de spires de la bobine; s, la surface du barreau en centimètres carrés; et r, la résistance totale du circuit de décharge.

On peut donc déduire $\mathfrak{B}$ de la mesure et l'on connaît $\mathfrak{H}$.

Cette méthode présente un grave inconvénient; on néglige totalement l'influence du cadre de l'appareil et celle des joints. C'est là une erreur très importante.

Méthode d'Ewing (*fig.* 85). — Cette méthode permet d'éviter ces diverses causes d'erreur. Ici l'échantillon est d'une seule pièce et la bobine d'épreuve ne change pas de position.

C'est une variation dans l'intensité du courant traversant les bobines magnétisantes qui produit une variation de flux.

Le barreau est recouvert des deux bobines M, M'; au centre se trouve la bobine b *qui est fixe.*

Le courant fourni par une batterie d'accumulateurs, est réglé par un rhéostat R' et a son intensité mesurée par un ampèremètre.

Un inverseur situé en I permet au courant d'être réglé par un rhéostat R, qui se trouve dans le circuit lorsque le commutateur C_1 est fermé et que I est à droite.

Un autre commutateur C_2 permet de faire passer le courant dans les bobines M, M' ou bien dans l'enroulement M" d'un solénoïde très long DD'; une autre bobine d'épreuve b' placée sur ce solénoïde est reliée en série avec la bobine b. Le tout est rejoint au galvanomètre balistique G dont on peut faire varier la sensibilité par une résistance r et mettre en court-circuit pour amortir les oscillations par la clef k.

On commence par graduer le galvanomètre au moyen du solénoïde M′ et de la bobine d'épreuve *b′* en faisant varier l'intensité du courant.

Lorsqu'on examine un échantillon le solénoïde ne sert plus. Mais on maintient la seconde bobine d'épreuve *b′* dans le cir-

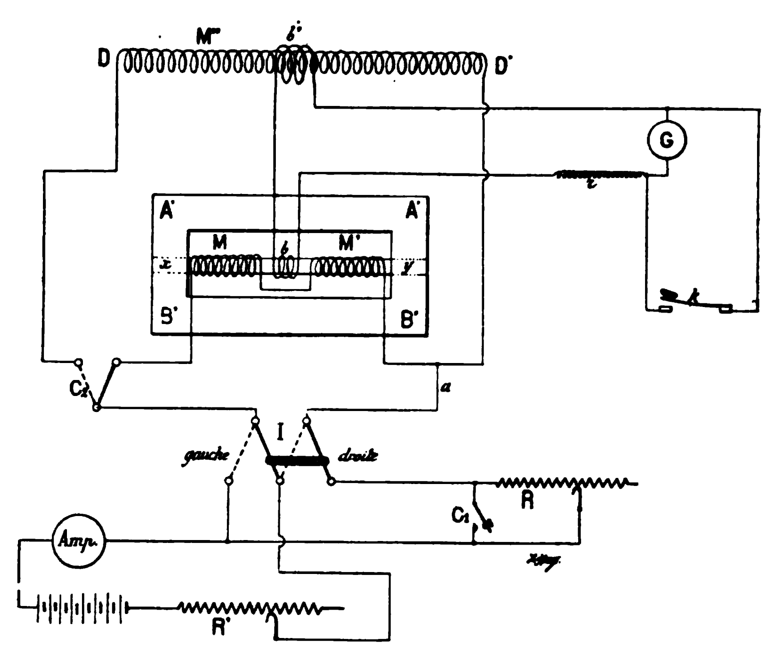


Fig. 85. — Appareil d'Ewing.

cuit de décharge, ceci pour ne pas changer l'amortissement du galvanomètre.

L'échantillon étant placé dans le perméamètre, on ferme l'interrupteur C_1 ; puis on fait marcher l'inverseur plusieurs fois de droite à gauche en le ramenant à droite à la fin. Ceci a pour but de détruire absolument l'effet dû aux états magnétiques antérieurs. On mesure les élongations correspondant aux diverses intensités. On peut ainsi tracer une courbe en prenant pour axes des x les intensités (H) et pour axes des y les valeurs de $\mathfrak{B}$.

Pour le détail des autres méthodes nous renverrons au tome II du livre de MM. Montpellier et Alliamet, *Guide pratique de mesures et essais industriels.*

On y trouvera notamment (p. 43) la description de la méthode de M. Picou qui est particulièrement intéressante et industrielle.

Les méthodes que nous venons de décrire ont pour but de déterminer la valeur magnétique d'un métal à température ordinaire.

Mais l'on peut se proposer d'étudier la variation du magnétisme avec la température dans un produit déterminé. Cette mesure peut être purement qualitative ou quantitative.

Méthodes pour étudier la variation du magnétisme avec la température. — On peut se proposer de rechercher si un corps

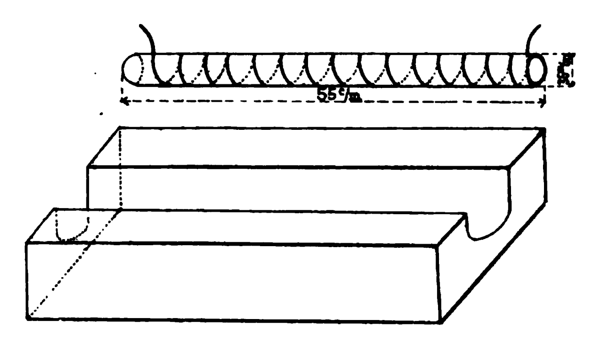


Fig. 86. — Four électrique utilisé par M. Dumas.

magnétique à la température ordinaire reste bien magnétique quelle que soit la température à laquelle il est porté.

La méthode la plus simple à employer est alors celle qu'a utilisée M. L. Dumas dans ses importantes recherches sur les aciers au nickel (*fig.* 86 et 87).

Le four de chauffage est constitué par un tube de porcelaine entouré d'un fil en acier à haute teneur en nickel. Ce solénoïde reçoit le courant qui, d'une part, chauffe le four et, d'autre part, aimante le barreau du métal à étudier que l'on place dans le tube.

Pour permettre le chauffage, le tube de porcelaine est placé dans la rainure d'une boîte en cuivre remplie d'amiante. On recouvre le tout d'une feuille du même produit.

Cette disposition permet de retirer le tube, lorsqu'on veut refroidir rapidement.

D'autre part, une petite aiguille aimantée montée sur pivot est placée dans le voisinage du four. Celui-ci est, bien entendu, orienté parallèlement à la direction que prend l'aiguille sous l'action du champ terrestre.

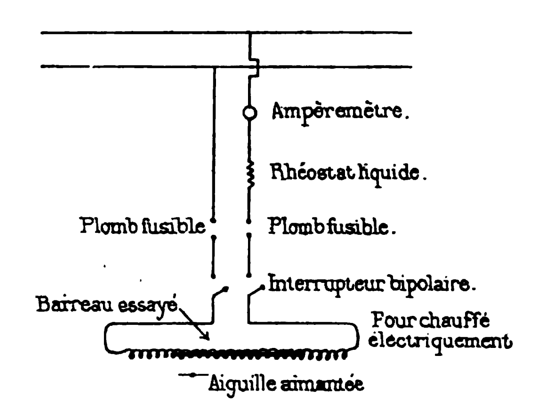


Fig. 87. — Dispositif utilisé par M. Dumas.

Dans le barreau que l'on place dans le four on a eu soin de disposer un couple Le Chatelier.

Dès que le barreau est placé dans le tube, on fait passer le courant; l'aiguille prend alors une nouvelle position, par suite de l'action du barreau aimanté.

A une certaine température (point de transformation magnétique), l'acier n'est plus magnétique; aussitôt l'aiguille se met en mouvement, tendant à reprendre sa position première (il y a une légère déviation par rapport à la ligne nord-sud provenant de l'influence du solénoïde) ; on note la température correspondante. Au refroidissement le phénomène inverse se produit. C'est ainsi que M. Dumas, reprenant les importantes recherches de M. Osmond, a pu obtenir des résultats nouveaux d'un grand intérêt.

On peut aussi déterminer la valeur magnétique d'un métal aux différentes températures. On pourrait adopter pour ces mesures la méthode d'Ewing légèrement modifiée; on peut encore utiliser l'appareil dont s'est servi M. Curie pour étudier

les propriétés magnétiques des corps. Nous renverrons pour la description de cette méthode à sa thèse de doctorat qui a été publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique* (juillet 1895).

Exemples. — Le meilleur exemple que l'on puisse citer comme étude de la variation du magnétisme avec le pourcentage d'un élément ou avec la température a trait aux propriétés magnétiques des fers et aciers.

Comme variations du point de transformation magnétique (température à laquelle un métal devient de magnétique non magnétique ou inversement) avec le pourcentage d'un corps entrant dans l'alliage, nous citerons les aciers au nickel qui ont fait l'objet d'études importantes et récentes.

Propriétés magnétiques des fers et aciers. — On connaît depuis longtemps les propriétés que possèdent les fers et aciers de s'aimanter ; Knight montra que l'acier trempé s'aimante plus que l'acier recuit. En 1873, Jamin prit comme mesure du pouvoir magnétique la force d'arrachement par unité de surface à l'extrémité du barreau. En 1875 Trève et Durassier présentèrent à l'Académie des Sciences deux notes dans lesquelles ils proposaient de classer les aciers par le magnétisme et de remplacer les essais à la traction par la détermination du pouvoir magnétique.

En 1877, M. Ryder, ingénieur aux aciéries d'Otis (Cleveland Ohio), reprit la question et publia, dans *The Engineering and Mining Journal*, un article intitulé : *Détermination du carbone par le magnétisme.*

Pour établir la comparaison entre les différents aciers, M. Ryder fait séjourner pendant une minute les barreaux prélevés dans ces aciers sur les pôles d'un électro-aimant ; puis il les oppose à un type déterminé placé en regard d'une boussole ; le type connu est à une distance fixe de la boussole, l'acier que l'on essaie est placé de l'autre côté de l'aiguille sur une règle divisée en *degrés de carburation.*

D'après M. Ryder, les teneurs en carbone sont proportionnelles aux carrés des distances d'équilibre ; les aciers de

toute dureté et même les fontes blanches obéissent à cette loi.

Ultérieurement, M. Ryder montra que le manganèse avait une influence sur les propriétés magnétiques des aciers, tandis que le phosphore et le silicium n'en semblent pas avoir. M. Ryder proposa même d'appliquer la méthode magnétique à l'arrêt des opérations du four Martin.

Vers 1881, M. de Waltenhofen créa un appareil pour comparer la puissance magnétique des aciers.

Enfin, M. Osmond reprit la question et publia en 1885, dans *le Génie civil*, un très intéressant mémoire sur cette question. C'est d'ailleurs à cette étude que nous avons emprunté l'historique précédent. M. Osmond utilise une méthode qui se rapproche de la méthode Ryder. Ces essais ont conduit ce savant aux conclusions suivantes :

Le phosphore et le soufre n'ont pas — du moins dans les limites très étroites où les maintient une bonne fabrication — d'influence sur le magnétisme.

En prenant les teneurs en carbone pour abscisses et les distances lues sur la règle pour ordonnées, M. Osmond a obtenu une courbe qui peut se représenter par l'équation d'une parabole ayant pour axe l'axe des x :

$$0{,}000863y^2 = C + 0{,}014,$$

C étant la teneur en carbone.

On a :

$$y = \sqrt{1.159C + 16}.$$

M. Osmond fait remarquer que la constante de l'équation étant très petite, les résultats obtenus confirment ceux de M. Ryder.

L'influence du manganèse est très nette; la distance en centimètres d'équilibre magnétique est donnée par l'équation.

$$D = \sqrt{1.159C + 16 + 10Mn}.$$

Mn étant la teneur en manganèse 0/0 de l'acier.

Dans une seconde partie de cet important travail, M. Osmond envisage l'influence de la trempe et de l'écrouissage sur la force coercitive. Les résultats obtenus démontrent à nouveau l'influence de ces traitements et M. Osmond conclut : « Ces résultats font supposer que toutes ces actions produisent en réalité un seul effet : une modification moléculaire du fer. »

Depuis ces travaux, de nouvelles études de toute première importance ont été faites par Hopkinson, M. Morris et M. Pierre Curie. Ces deux derniers n'ont fait que confirmer les résultats obtenus par Hopkinson. Nous résumerons leurs intéressantes recherches.

Celles de M. Pierre Curie sont données dans la figure 88 qui reproduit les courbes d'aimantation du fer doux à différentes températures; on a porté sur l'axe des x la valeur de $\mathcal{H}$, et sur l'axe des y la valeur de I déterminée. On voit que l'on n'a pas dépassé 770°. De plus, on a déterminé les valeurs de l'intensité d'aimantation, le champ magnétisant variant alternativement d'une manière continue de — 1350 à + 1350 unités ; mais, sur la figure, on ne voit que les branches de courbes qui correspondent à la valeur croissante de $\mathcal{H}$. On voit que, lorsque le champ magnétique croît de 0 à 1350 unités les courbes relatives à deux températures différentes s'écartent peu l'une de l'autre, sans toutefois se confondre, pendant toute une portion de leur tracé ; puis ces courbes se séparent franchement.

On peut distinguer dans chaque courbe trois parties :

1° Une portion initiale, qui est peu différente, comme direction, avec la température;

2° Une portion finale dans laquelle l'intensité d'aimantation est la même, quel que soit le champ;

3° La portion médiane, qui raccorde les deux autres.

De plus, à partir de 756° et jusqu'à 1375°, les courbes ne sont plus que des droites passant par l'origine. Cela démontre que le fer possède un coefficient d'aimantation constant pour des températures supérieures à 756°, les champs magnétisants

étant compris entre 25 et 1300 unités, conditions des expériences.

« Le fer passe donc progressivement de l'état de corps ferromagnétique à l'état de corps faiblement magnétique, à coefficient d'aimantation constant[1]. » On voit sur les courbes que le fer ne se transforme pas à une température déterminée, on remarque que l'intensité d'aimantation baisse d'abord lentement, puis de plus en plus rapidement lorsque la température

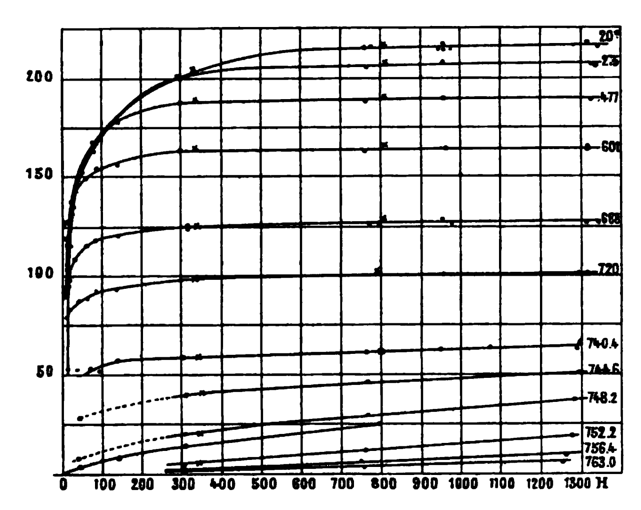


Fig. 88. — Expériences de M. Pierre Curie sur le fer doux.

s'élève; la diminution du magnétisme atteint son maximum vers 740 à 750°. Les courbes présentent alors un point d'inflexion.

« L'expression température de transformation magnétique du fer, fait remarquer M. Curie, qui est d'un usage très commode a donc une signification un peu vague. Il convient de désigner ainsi la température moyenne des points d'inflexion des courbes. »

A 860°, on note une nouvelle transformation. Celle-ci n'est

1. Mémoire de M. P. Curie, *Annales de Chimie et Physique*, juillet 1895.

pas visible sur les courbes données, mais on la voit nettement, lorsqu'on construit la courbe log I (*fig.* 89). Cette courbe présente d'abord un premier point d'inflexion vers 750°, à une température voisine du point de transformation et deux autres points d'inflexion à 840° et à 880°.

Enfin, vers 1280°, il se produit une nouvelle transformation qui se traduit par une augmentation brusque de l'aimantation.

Voici enfin l'explication que donne M. Curie sous toute réserve :

« On pourrait, dit-il, admettre que, jusqu'à 860°, le fer se comporte normalement comme tout autre corps ferromagnétique.

Vers 860°, le fer commence à se transformer en une deuxième variété allotropique ; la transformation est complète vers 920°, et le fer reste dans cet état jusqu'à 1280° ; le fer est alors analogue à un corps faiblement magnétique, au palladium, à l'oxygène. Enfin, à 1280°, le fer revient brusquement à son premier état. »

Fig. 89.
Expériences de M. Pierre Curie sur le fer doux.

Dans une annotation de son mémoire, M. Curie ajoute :

« Je ne me fais pas, d'ailleurs, l'illusion de croire que ces résultats soient suffisants pour résoudre à eux seuls la difficile question de la transformation du fer. Cette question a été l'objet de nombreux travaux en ces dernières années. M. Le Chatelier a remarqué (Société de Physique, séance du 20 avril 1894), que la transformation magnétique vers 750° et le changement d'allure vers 860° correspondent respectivement

aux transformations A_2 et A_3 de M. Osmond et que la transformation de 1280° correspond à un changement dans les propriétés du fer qui avait été signalé vers 1300° par M. Ball, mais dont l'existence avait été contestée. »

Les expériences du Dr Morris ont confirmé ce qu'avait établi M. Curie, que la perméabilité magnétique augmente en champs

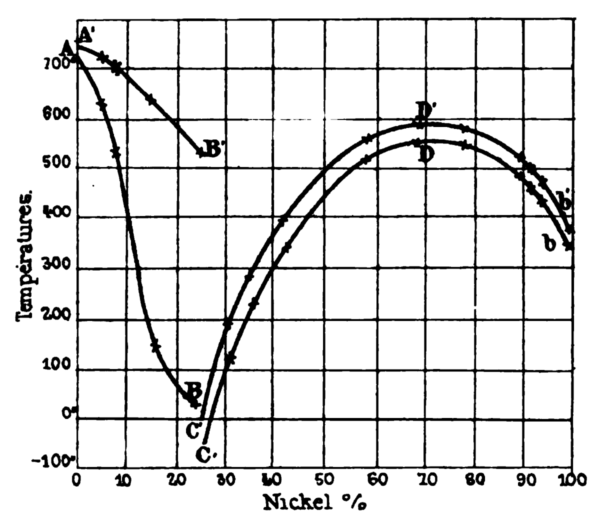


Fig. 90. — Courbes des points de transformation magnétique dans les aciers au nickel. Recherches de M. Osmond.

faibles et décroît en champs forts, lorsque la température est portée progressivement jusqu'au voisinage de l'abaissement rapide du magnétisme.

Toutefois, le Dr Morris a trouvé que le champ pour lequel la perméabilité reste constante dans cet intervalle est beaucoup plus faible que dans les expériences de M. Curie.

Mais ces recherches démontrèrent l'existence d'un minimum de perméabilité à 550° dans un fer de la composition suivante :

$$C = 0{,}08 - S = 0{,}003 - P = 0{,}078 - Mn = \text{traces}.$$

Ce point semble concorder avec celui signalé par Roberts-Austen.

Mais M. Osmond en a donné une explication très plausible

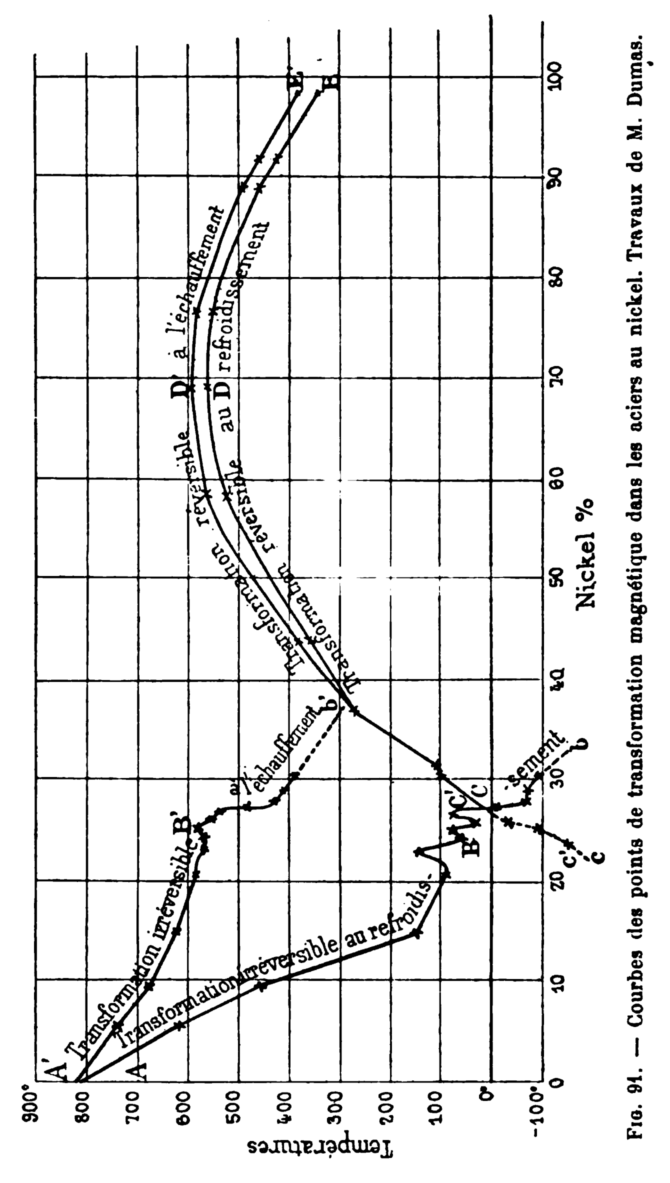


Fig. 91. — Courbes des points de transformation magnétique dans les aciers au nickel. Travaux de M. Dumas.

dans un long mémoire que nous ne pouvons discuter ici [1].

1 Osmond, *Metallographist*, juillet 1899.

Nous terminerons ce qui a trait au magnétisme en exposant les recherches si intéressantes faites sur les aciers au nickel.

Ces investigations sont dues à Hopkinson, à MM. Le Chatelier, Osmond et Dumas. De ces recherches, il découle nettement que les aciers au nickel se divisent en deux groupes bien définis (*fig*. 90) : les aciers irréversibles et les aciers réversibles.

On appelle aciers irréversibles ceux dont la transformation magnétique se fait à des températures différentes à l'échauffement et au refroidissement.

On appelle aciers réversibles ceux dont les températures de transformation magnétique à l'échauffement et au refroidissement coïncident sensiblement; il y a environ un écart de 10°.

Si l'on examine les alliages fer-nickel ou du moins des aciers à très faible teneur en carbone, on trouve que, jusqu'à 27 0/0 de nickel les aciers sont irréversibles; au delà ils sont réversibles. La courbe de la figure 90 due à M. Osmond donne la variation des points de transformation à l'échauffement et au refroidissement avec le pourcentage en nickel. On y voit nettement la division en aciers irréversibles et aciers réversibles.

M. Dumas a pu montrer que certains aciers subissent en même temps la transformation réversible et la transformation irréversible. C'est ainsi qu'un acier à 27,72 0/0 de nickel a présenté la très intéressante particularité d'être successivement à peu près non magnétique à la température ordinaire, magnétique réversible dans la neige carbonique et magnétique irréversible dans l'air liquide. M. Dumas a pu ainsi prolonger les courbes déterminées par M. Osmond.

Ces résultats sont donnés dans la figure 91.

Dans le second volume, nous montrerons comment les recherches que nous avons poursuivies par voies micrographique et mécanique sur les aciers au nickel nous ont permis de montrer l'importance de ces déterminations magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

Mme Curie, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, janvier 1895.

Pierre Curie, *Annales de Chimie et de Physique*, 1895.

Dewar et Fleming, *Proceedings Royal Society*, t. LX, 1896.

Dumas, *Comptes Rendus*, t. CXXIX, p. 42; — *Propriétés mécaniques des aciers au nickel*; Thomas et Cie à Saint-Etienne, 1903; — *Recherches sur les aciers au nickel*; Dunod, 1902; — *Revue générale des Sciences*, 1903.

Guillaume, *les Applications des aciers au nickel*; Gauthier-Villars, 1904; — *Revue générale des Sciences*, 1903.

Guillet, *Les aciers spéciaux* (*aciers au nickel, manganèse et silicium*), Ve Dunod, éditeur.

Hadfield, *Iron and Steel Institute*, mai 1894.

Hopkinson, Société royale de Londres, 2 décembre 1889.

Le Chatelier, *Comptes Rendus*, t. CX, p. 283; — *Revue générale des Sciences*, 1895.

Osmond, *Comptes Rendus*, t. CXXVIII, p. 306 et 1396; t. CXVIII, p. 532; — *Revue générale des Sciences*, 1903; — *Metallographist*, juillet 1899.

CHAPITRE VIII

DILATATIONS

Principe. — Comme la méthode basée sur la détermination des résistances électriques, celle de la dilatation peut avoir un double but :

1° La détermination du coefficient de dilatation à une même température ou entre mêmes températures pour la série des alliages de deux ou plusieurs métaux. Les anomalies indiquent les combinaisons;

2° La détermination de la variation du coefficient de dilatation d'un même alliage à des températures différentes, cette détermination ayant pour but d'étudier les transformations que peut subir le produit sous l'influence du changement de température.

Méthodes et appareils. — On peut se proposer trois problèmes différents :

1° Comparer *approximativement* les dilatations de deux alliages;

2° Étudier les dilatations à températures relativement basses pour les différents alliages et tracer la courbe des dilatations à une même température en fonction du pourcentage de l'un des métaux;

3° Déterminer les variations qui peuvent se produire dans

un même alliage, lorsqu'on fait varier la température dans des limites élevées.

Chacune de ces déterminations nécessite des appareils spéciaux dont nous passerons en revue les principaux types.

1° Appareil permettant la comparaison approximative des dilatations. — Un appareil très simple a été employé dans ce but par M. Guillaume[1] (*fig.* 71). Il se compose d'un bâti avec deux

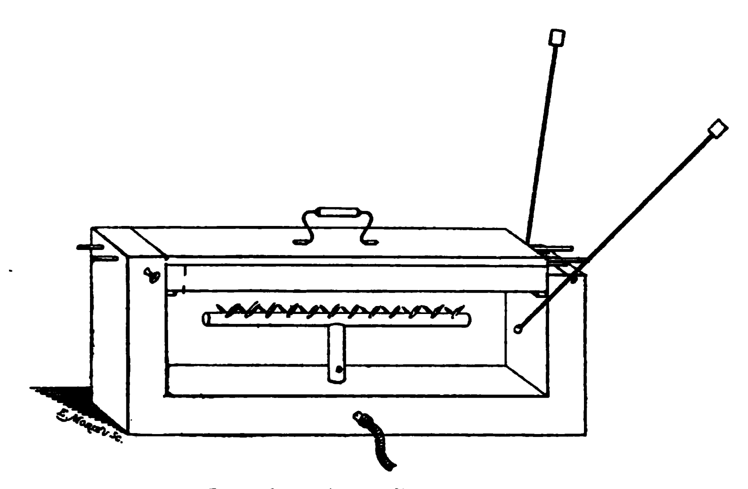


Fig. 92. — Appareil comparateur.

montants, le tout en fonte ; l'un des montants est percé d'un trou qui permet d'assujettir les deux tiges au moyen de vis et de leur donner un point de départ bien fixe.

A l'autre extrémité, les deux tiges à comparer viennent reposer sur la plaque, formant le sommet de l'autre montant, au moyen de deux petites plaquettes qui leur sont soudées.

Entre la plaquette reliée à chaque barre et le montant, on place une épingle, à l'extrémité de laquelle on mastique une paille quelconque. Il est de toute évidence que chaque tige, se dilatant, va entraîner avec elle l'épingle, et cela proportionnel-

1. *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*, mars 1898.

lement à la dilatation qu'elle aura éprouvée. Les inclinaisons des pailles entraînées dans la rotation des épingles donneront des termes de comparaison. Un couvercle et des parois en tôle recouvrent le tout; dans l'intérieur se trouve une rampe à gaz. De cette façon, on évite des différences de température par trop considérables entre les deux barres à comparer.

2° Appareils permettant l'étude des dilatations a températures relativement basses. — a) *Appareil de Fizeau.* — La méthode de Fizeau est basée sur le phénomène bien connu des anneaux de Newton. On sait que toute lame mince non cristallisée, telle que les bulles de savon, présente des colorations qui sont dues à des interférences.



Fig. 93.

Les anneaux de Newton doivent être rapprochés de ce phénomène. Sur un plan de verre, on dispose une lentille plan convexe dans le sens indiqué (*fig.* 93); on obtient ainsi une lame d'air dont l'épaisseur varie régulièrement. Un tel système fournit des anneaux colorés dont le centre se trouve au point de contact.

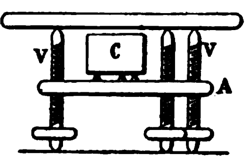
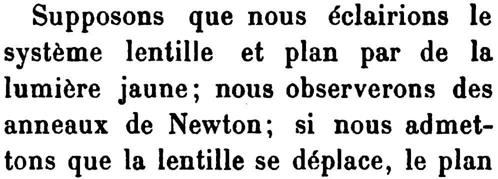


Fig. 94.
Disposition de Fizeau.



Fizeau a appliqué ce phénomène à la mesure des dilatations.



Supposons que nous éclairions le système lentille et plan par de la lumière jaune; nous observerons des anneaux de Newton; si nous admettons que la lentille se déplace, le plan restant fixe, nous verrons un anneau être remplacé par le suivant à chaque fois que la distance aura augmenté de la moitié de la longueur d'onde de la lumière éclairante. Pour étudier les dilatations, Fizeau taille dans la matière C (*fig.* 94) à étudier deux faces parallèles et place la substance sur le plateau d'un petit trépied en platine A dont les pieds sont formés par trois vis V traversant le plateau et se terminant par des pointes. Sur ces pointes et très près de la substance se trouve un plan de verre poli. On obtient ainsi non pas des anneaux, mais des franges. La position des franges est repérée et l'appareil est

placé au centre d'une étuve portée à température voulue. On éclaire à la lumière jaune. On a : $d = n \times \lambda$, — d, dilatation du système ; n, nombre de franges qui passent; λ longueur d'onde. Mais on devra diminuer la valeur d de la valeur de la dilatation des vis de platine.

b) *Appareil de M. H. Le Chatelier* (*pour températures relativement basses*). — La méthode de Fizeau présente un gros inconvénient qui réside dans la préparation de *deux faces rigoureusement planes et parallèles* dans l'échantillon dont on veut mesurer la dilatation.

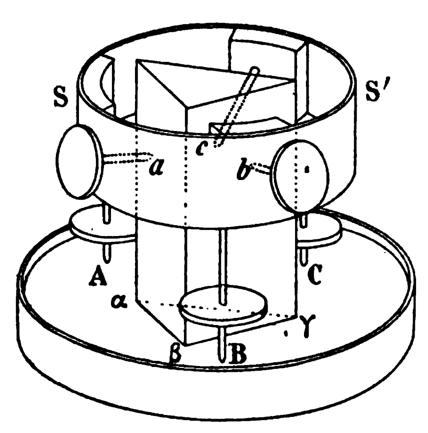


FIG. 95. — Disposition de M. Le Chatelier.

M. Le Chatelier s'est proposé de maintenir la précision de la méthode, tout en évitant ce gros ennui.

L'appareil que nous allons décrire (*fig.* 95) a tout d'abord servi à la mesure de la dilatation des pâtes céramiques et des verres; il a été ensuite appliqué aux alliages. Dans cette méthode, le métal est taillé en prisme de 3 centimètres de haut; il a sa base inférieure polie. Un trépied formé par les trois vis A, B, C, permet de fixer, au moyen de trois autres vis a, b, c, situées à 2 centimètres de la base du trépied et parallèles à cette base, le prisme métallique.

L'anneau SS qui forme ressort assure la liaison intime entre le métal et le support, même avec les différences de dilatation. Malgré cela, le prisme et le support sont indépendants l'un de l'autre suivant l'axe de dilatation.

Enfin, on peut, à chaque instant, mesurer d'une façon très exacte la hauteur du prisme qui est en expérience.

Si l'on vient à placer le métal et son support sur une lentille convexe et à l'éclairer avec une lumière monochromatique,

on obtient les anneaux de Newton. En portant à la température voulue et en comptant le nombre d'anneaux qui passent, on connaît le nombre de demi-longueurs d'onde dont s'augmente la distance entre le métal et la lentille. Connaissant la dilatation du support, on peut en déduire la dilatation du métal ou de l'alliage étudié.

La surface du métal qui a été polie est passée aux vapeurs

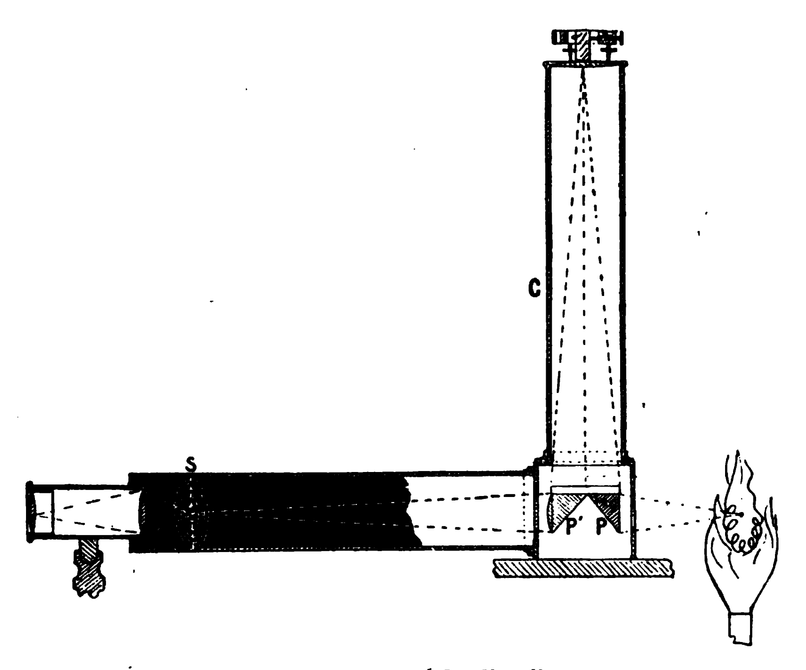


Fig. 96. — Appareil Le Chatelier.

de brome avant l'expérience, de façon à détruire le poli trop grand qui serait gênant.

L'ensemble de l'appareil est très simple (*fig.* 96 et 97) : la source de lumière monochromatique envoie des rayons qui sont réfléchis par un prisme à réflexion totale P dans une cheminée verticale C. Ces rayons rencontrent à la partie supérieure de ce tube la lentille et le métal ; les rayons réfléchis tombent sur un second prisme à réflexion totale P' qui fournit en S une image des

anneaux, laquelle est observée au moyen d'un microscope dont l'axe est horizontal.

Pour chauffer le métal et son support, on l'entoure d'un

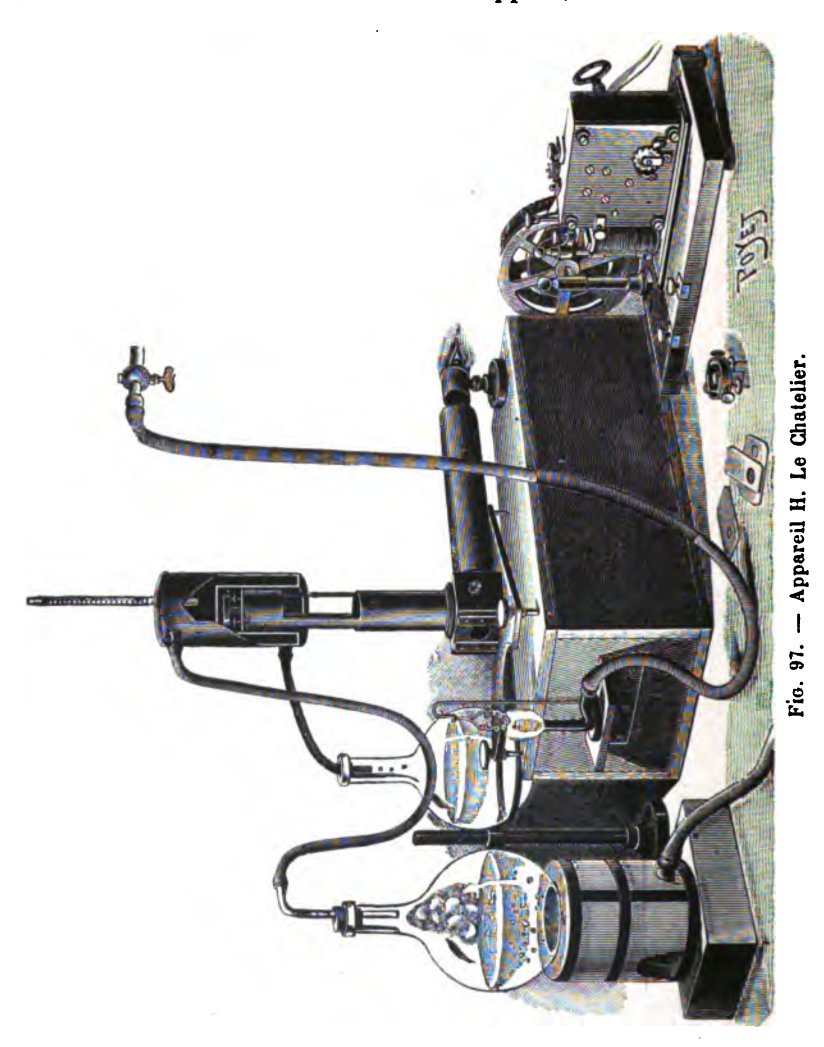


Fig. 97. — Appareil H. Le Chatelier.

manchon à double paroi, dans lequel on fait circuler de l'eau chaude; un thermomètre disposé dans l'intérieur indique la température de l'enceinte. L'ensemble de l'appareil est représenté dans la figure 97.

c) *Appareil du Bureau International.* — Cet appareil (*fig.* 98, 99, 100), qui constitue un comparateur, a été, notamment, utilisé par M. Guillaume, dans sa savante étude des aciers au nickel.

L'appareil est composé de deux auges qui recevront chacune une barre de métal; dans l'une se trouvera la barre qui servira de terme de comparaison; deux microscopes, qui sont reliés à deux gros piliers en maçonnerie, permettent de mesurer les dilatations avec très grande précision. Ils portent chacun un micromètre dont la division vaut le microhm.

Quant aux auges, elles se trouvent supportées par un charriot C (*fig.* 98) qui est lui-même placé sur galet et peut, par conséquent, se déplacer sur une pièce en saillie SS formant en quelque sorte rail et reliée à un énorme bloc métallique O, lequel, enfin, repose sur des supports qui rendent le tout indépendant des trépidations.

Pour pouvoir porter ces barres à la température convenable, les auges sont remplies d'eau; de plus, elles possèdent une double enveloppe dans laquelle on fait passer un courant d'eau à température convenable, ceci dans le but de maintenir l'intérieur de chaque auge à température constante.

Enfin, pour que toute l'auge soit à la bonne température, des agitateurs se trouvent dans chaque auge.

On peut, avec un tel appareil, ou comparer une barre d'un métal à étudier à une barre type constituant l'étalon par le procédé absolu, c'est-à-dire que l'étalon est maintenu dans l'une des cuves à température constante pendant que l'autre barre est chauffée dans la seconde auge. On repère donc avec la première règle la position initiale des microscopes.

Ou bien, on peut opérer par un procédé relatif : on place alors les deux règles dans une seule et même cuve sur deux supports différents et on les porte à la même température.

On déduit la dilatation de la règle à étudier des résultats trouvés et de la dilatation connue de la règle étalon.

3° Appareils pour mesurer les dilatations aux températures élevées. — a) *Appareil de M. Evrard* (*Génie civil*, 23 avril 1887). — Cet appareil (*fig.* 101), qui a été utilisé aux Aciéries de Saint-

Jacques, à Montluçon, est basé sur le principe suivant : le bar-

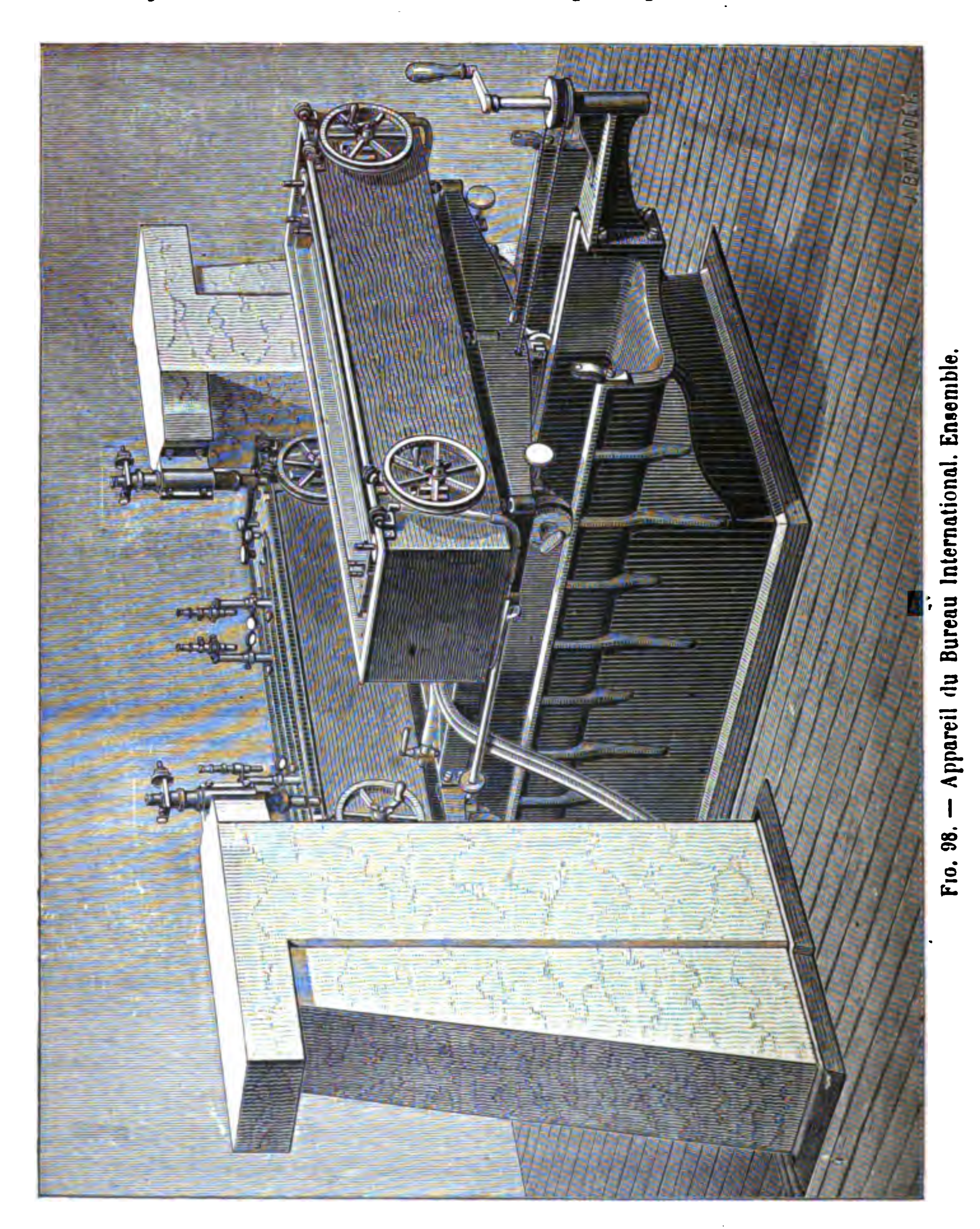


Fig. 98. — Appareil du Bureau International. Ensemble.

reau AB dont on veut étudier la dilatation est maintenu entre

deux leviers AOC et BO'D ; un ressort R permet de le serrer convenablement. L'un de ces leviers AOC est maintenu fixe; l'autre BO'D peut, au contraire, osciller autour d'un axe O. Il est donc appelé à inscrire, en les amplifiant, toutes les

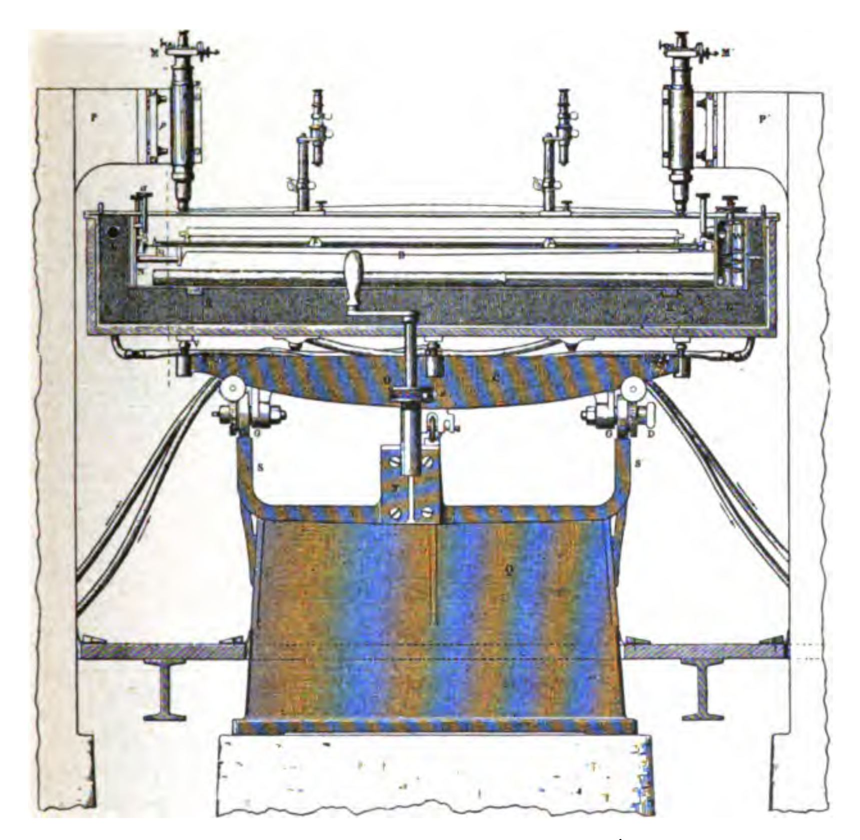


Fig. 99. — Appareil du Bureau International. Élévation.

dilatations que pourra subir le barreau à expérimenter. Ces mouvements sont transmis à une tige à crémaillère, laquelle viendra les tracer, par un moyen quelconque, sur une planchette P qui est mue d'un mouvement uniforme dans le sens perpendiculaire à la crémaillère. Ce mouvement est obtenu au moyen d'un mouvement d'horlogerie ordinaire.

b) *Appareil de M. Svedelius* (*Dinglers Polytechn. Jour-*

nal, 1897). — L'échantillon D (*fig.* 102), qui n'a que 4 centimètres

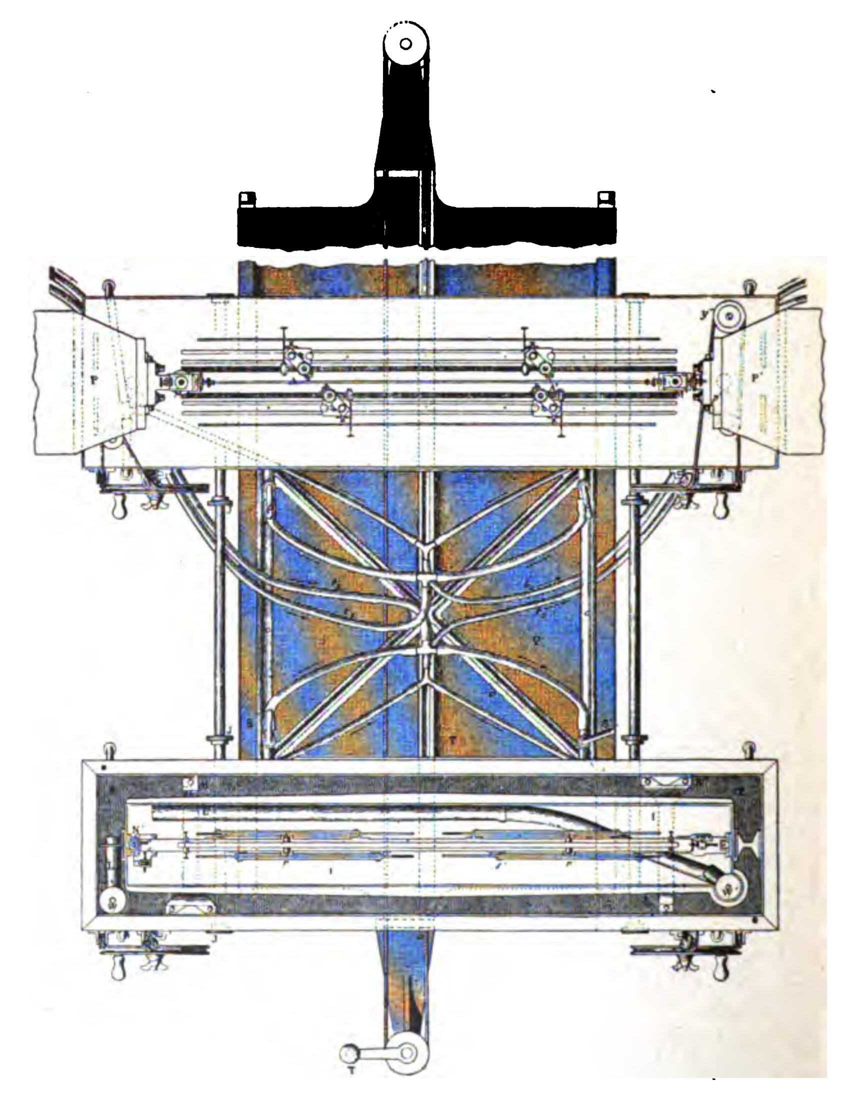


Fig. 100. — Appareil du Bureau International. Plan.

de longueur, est maintenu par un ressort C entre deux longs leviers en porcelaine A et B.

Comme dans l'appareil de M. Evrard, l'un est fixe, l'autre peut osciller autour de son axe. Mais les extrémités E de ces deux tiges agissent par l'intermédiaire des tiges F, G sur un miroir K dont les déviations angulaires, que l'on peut suivre sur une plaque photographique ou sur une échelle divisée, donnent la valeur des dilatations de la tige D.

c) *Appareil de M. Le Chatelier* (*Contribution à l'étude des alliages*, p. 394). — Le principe de cet appareil (*fig*. 103 et 104),

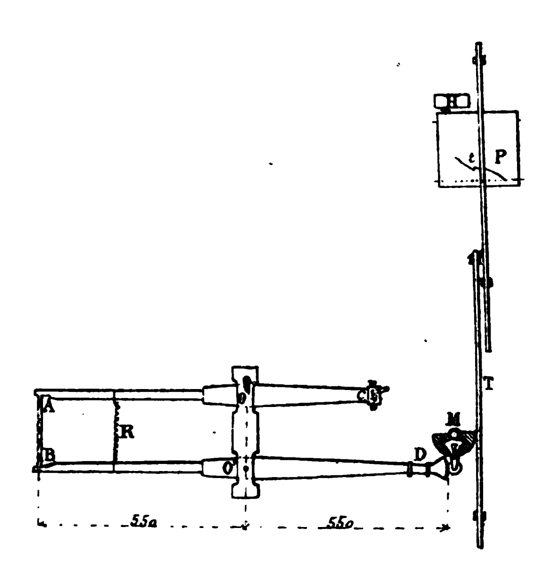


Fig. 101. — Appareil Evrard.

qui donne une précision autre que les appareils déjà décrits, est le suivant :

Deux tiges, l'une étalon A, l'autre B, prise dans la matière à étudier, sont invariablement liées en deux points (*fig*. 103). Entre ces deux tiges et à une distance de 10 centimètres de l'arête commune, se trouve coincé un miroir *mn*. Lorsqu'on vient à chauffer cet ensemble, le miroir *mn* s'incline, si l'une des tiges se dilate plus que l'autre; si non, il reste dans la position qu'il occupait d'abord. A une distance *d* du miroir, se trouve

une lunette et une règle graduée. Sur cette règle se trouve une source lumineuse que l'on peut déplacer.

Au commencement de l'expérience, le point lumineux est placé à une certaine division de la règle, telle que l'on puisse

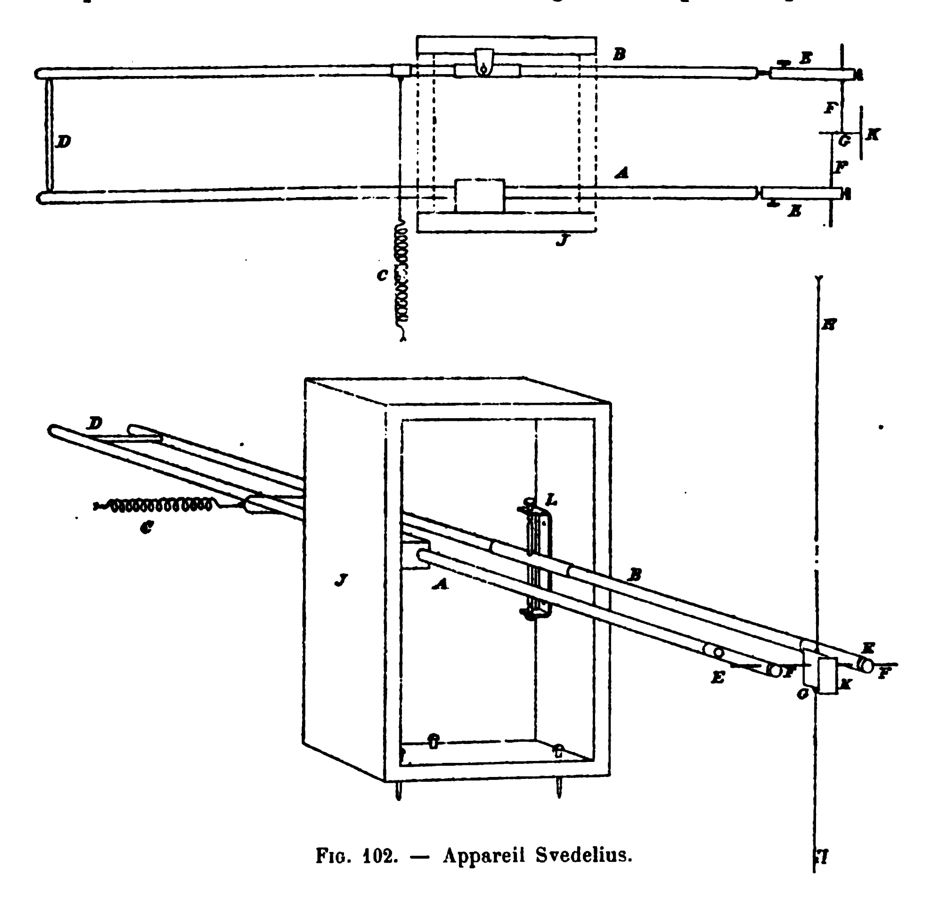


Fig. 102. — Appareil Svedelius.

en voir l'image dans la lunette. On chauffe, le miroir s'incline; on ne voit plus le point lumineux dans la lunette; pour l'apercevoir à nouveau, il faut déplacer la source lumineuse d'une certaine longueur *l*.

Si le miroir s'est incliné d'un angle α, on a :

$$\text{tg } 2\alpha = \frac{l}{d}.$$

D'autre part, l' étant la longueur du miroir et d la différence de dilatation qui existe entre les deux tiges, on a :

$$\text{tg}\,\alpha = \frac{d}{l'}.$$

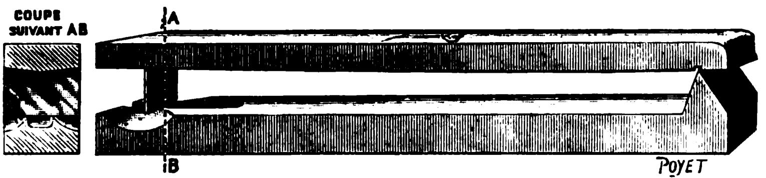


FIG. 103. — Ensemble des tiges employées dans la méthode de M. H. Le Chatelier.

On a sensiblement

$$\text{tg}\,2\alpha = 2\ \text{tg}\,\alpha.$$

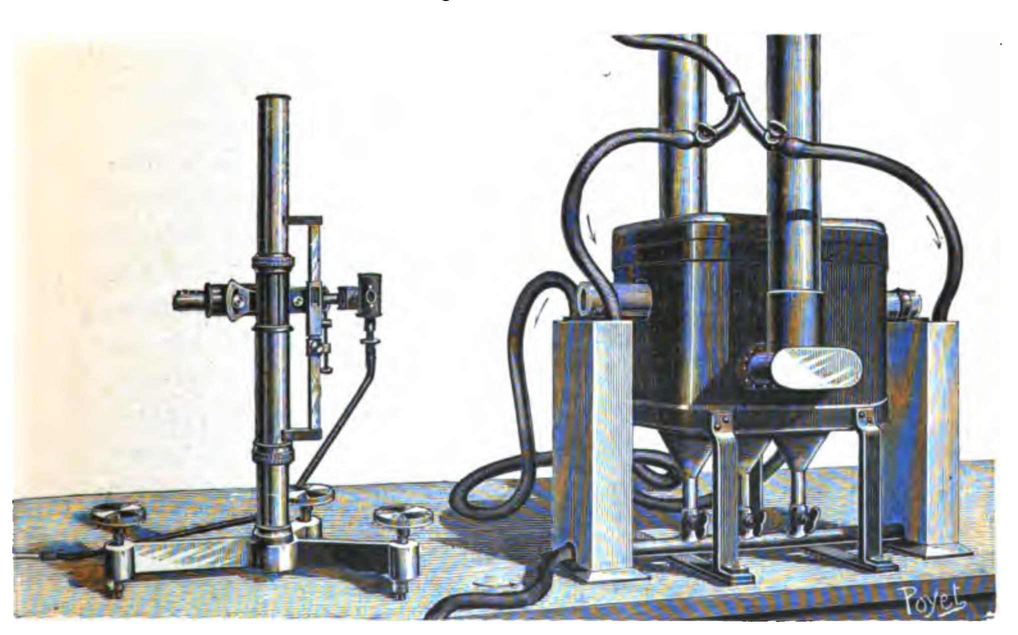


FIG. 104. — Méthode de M. H. Le Chatelier.

Donc :

$$\frac{l}{d} = \frac{d}{l'}, \qquad d = \frac{ll'}{2d}.$$

M. H. Le Chatelier avait pris :

$$l' = 9 \text{ millimètres} ; \qquad d = 45 \text{ centimètres}.$$

D'où :

$$d = \frac{9l}{900} = \frac{l}{100}.$$

Comme terme de comparaison, on prend des tiges en porcelaine dure de Sèvres. Les tiges ont la forme indiquée (*fig.* 103). Les miroirs sont en silice fondue au four électrique. L'appareil de chauffage est un four Mermet.

Modifications de MM. Charpy et Grenet (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 30 avril 1903). — MM. Charpy et Grenet ont repris tout dernièrement l'étude des dilatations des aciers à température élevée. Ils ont employé la méthode de M. Le Chatelier à laquelle ils ont apporté quelques modifications intéressantes, qui sont relatives surtout au moyen de chauffage. Le moyen de chauffage que M. Le Chatelier avait utilisé dans son étude sur les dilatations était le four Mermet. Le support de porcelaine reposait sur le tube de terre réfractaire. MM. Charpy et Grenet, craignant que la tige en porcelaine et celle en acier ne fussent pas bien à la même température, la première pouvant être plus chaude, les ont placées symétriquement par rapport à l'axe du four. Pour cela, une longue tige en porcelaine, qui sort du four et s'appuie sur deux galets permettant une libre dilatation, sert de support à l'ensemble (*fig.* 105). De plus, on a cherché à obtenir un four à température extrêmement constante. A cet effet, on a employé un four à chauffage électrique, dans lequel la couche isolante est d'inégale épaisseur aux différents points et va en augmentant vers les extrémités du tube. Comme dans un four ordinaire, la température tend à être plus faible aux extrémités qu'au centre, la disposition adoptée pour l'isolant atténue considérablement cette différence.

Le couple thermo-électrique Le Chatelier, qui permet de

déterminer la température à laquelle est porté l'échantillon, est placé dans un trou percé dans l'échantillon de l'acier; pour

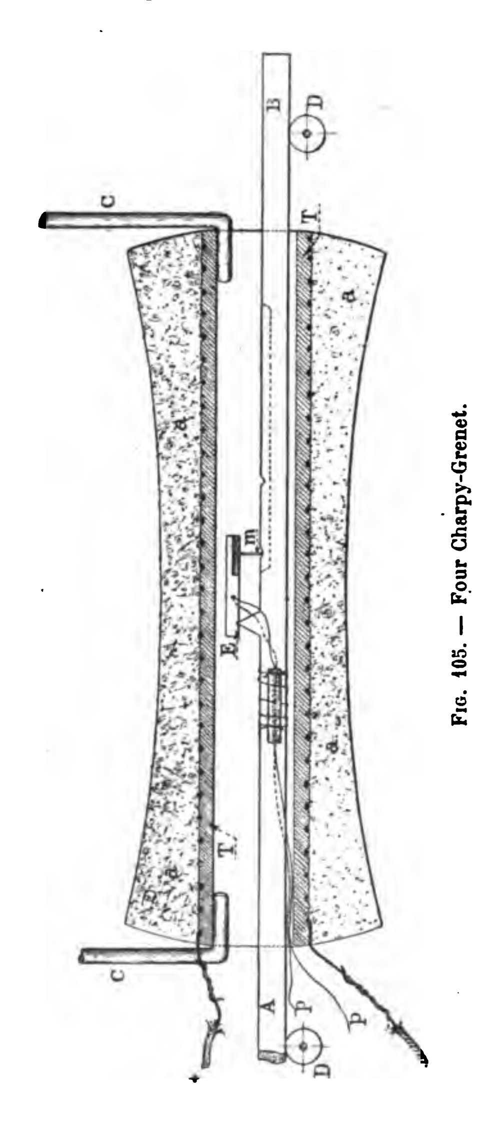


Fig. 105. — Four Charpy-Grenet.

ne pas nuire aux déplacements des tiges, MM. Charpy et Grenet ont pris des fils de $0^{mm},1$ de diamètre pour constituer ce couple.

Exemples. — Comme exemples, nous résumerons :

1° L'étude de M. Ch.-Ed. Guillaume sur la dilatation des aciers au nickel ; ce sera un exemple de déterminations faites à basse température ;

2° Les diverses études qui ont été faites à températures élevées sur les aciers au carbone.

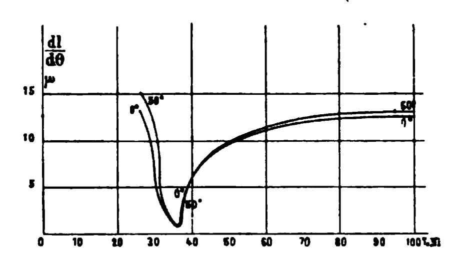


Fig. 106. — Courbe de dilatation des aciers au nickel. Travaux de M. Guillaume.

Recherches sur les aciers au nickel de M. Ch.-Ed. Guillaume. — Ces recherches sont résumées dans le diagramme de la figure 106, qui donne la variation du coefficient de dilatation en fonction de la teneur en nickel. Il s'agit d'aciers extrêmement peu carburés.

Parmi les résultats si intéressants de cette savante étude, il faut noter ceux obtenus avec les alliages qui renferment plus de 28 0/0 de nickel.

A partir de cette teneur et jusqu'au delà de 45 0/0 de nickel, on remarque une anomalie négative de dilatation dont le minimum a lieu entre 35 et 36 0/0 de nickel. « Les alliages de cette teneur peuvent posséder une dilatation dix fois plus faible que celle du platine et plus de vingt fois plus faible que celle du laiton. » (*Contribution à l'étude des alliages*, p. 475.) Il faut, d'ailleurs, bien remarquer que le coefficient de dilatation est aussi fonction de l'état dans lequel se trouve l'échantillon.

Pour les aciers renfermant plus de 28 0/0 de nickel, la trempe et l'écrouissage diminuent ce coefficient. Les conditions dans lesquelles se fait la coulée ont aussi leur importance.

De cette remarquable étude théorique sont sortis des types d'acier qui ont déjà acquis une grande importance industrielle et qui sont préparés par la Société de Commentry-Fourchambault ; il s'agit de l'*invar*, acier renfermant 36 0/0

de nickel, et qui n'éprouve que de très faibles dilatations, et du platinite, acier à 46-48 0/0 de nickel, lequel a même coefficient de dilatation que le verre.

Le premier est employé en métrologie, en horlogerie et même pour la construction de certaines pièces de mécanique, notamment les soupapes d'automobiles. Le second est utilisé pour la confection des lampes à incandescence ; il y remplace avec grands avantages le platine; mais il faut, pour cet usage, qu'il soit parfaitement exempt de gaz dissous ; il doit de ce fait subir un recuit prolongé à température convenable.

Recherches sur les dilatations des aciers au carbone à température élevée. — En 1869, dans une étude publiée dans les *Proceedings of the Royal Society*, Gore donna les résultats des premières observations faites sur les dilatations des aciers à température élevée. Un fil d'acier était tendu horizontalement ; il pouvait être chauffé soit par un courant électrique, soit par une rampe de gaz. Un levier multiplicateur permettait de suivre les variations de dilatation du fil. Il ne remarqua aucune anomalie dans l'échauffement ; mais, pendant le refroidissement, il nota, vers le rouge sombre, une *dilatation momentanée.*

Barrett reprit, avec une beaucoup plus grande précision, les expériences de Gore, et publia le résultat de ses recherches, en 1873, dans le *Philosophical Magazine.* Ses conclusions, extrêmement importantes, étaient les suivantes :

1° L'anomalie de dilatation observée par Gore au refroidissement se produit également à l'échauffement ;

2° Ces phénomènes sont inverses l'un de l'autre ; ils se produisent sensiblement à la même température ;

3° Ces variations anormales dans les dilatations sont très peu sensibles dans le fer doux ; elles sont très accentuées dans l'acier dur ;

4° En même temps qu'il se produit une dilatation au refroidissement, on note un dégagement de chaleur.

C'est à ce phénomène que Gore donna le nom de *recalescence.*

Un certain nombre de mesures furent faites aux Aciéries de Saint-Jacques, à Montluçon, avec l'appareil de M. Évrard. Ces déterminations permirent de préciser différents points :

1° La dilatation qui correspond au phénomène déjà connu ne paraît pas constante pour tous les alliages fer-carbone. Elle est d'autant plus importante que le métal est plus dur, mais elle varie dans des limites très voisines ;

2° La température à laquelle se passe la transformation est d'autant plus basse que le métal est plus carburé.

M. Svedelius, dans l'étude qu'il fit avec son appareil, nota différents phénomènes qui ont aussi leur importance ; il nota, en même temps que les variations de dilatation, les variations de température. Il arriva aux principales conclusions suivantes :

1° A l'anomalie de dilatation correspond une anomalie de température, mais les intensités de ces deux phénomènes ne se correspondent nullement. C'est ainsi que la variation de la température est particulièrement accusée dans les aciers très durs — et cela avec une intensité que n'atteint jamais le phénomène de dilatation — tandis que le changement de longueur est le plus net avec les aciers de dureté moyenne (cette dernière conclusion n'est pas en concordance avec celles précédemment données) ;

2° La contraction à l'échauffement est bien moindre que l'augmentation au refroidissement ;

3° Dans le fer doux, la transformation aussi bien au refroidissement qu'à l'échauffement semble comprendre deux périodes distinctes ;

4° Dans les aciers doux et dans le fer, la contraction est d'autant plus importante que la teneur en carbone est plus élevée ; elle commence à une température constante, quel que soit le pourcentage en carbone.

Au contraire, l'augmentation au refroidissement commence à une température d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus faible ;

5° La contraction à l'échauffement aussi bien que l'augmen-

tation de volume au refroidissement sont d'autant plus intenses que la teneur en carbone pour les aciers croît de 0,1 à 0,6 0/0. Elles décroissent, au contraire, lorsque le carbone augmente de 0,6 à 1 0/0.

Les importantes recherches de M. H. Le Chatelier apportent une très grande précision dans l'étude de la dilatation des aciers; les expériences ont eu lieu à vitesse d'échauffement très lente.

M. H. Le Chatelier étudia successivement le phénomène de recalescence et les transformations du fer.

1° *Point de recalescence.* — A ce point il se produit successivement deux changements de dimensions de sens inverse.

Ces changements se confondent presque exactement dans l'acier eutectique.

L'existence de ces deux changements de sens contraire s'explique aisément : en effet, dans le phénomène de la recalescence il n'y a pas seulement, comme on l'a longtemps admis, la transformation de la perlite en martensite, mais il existe deux périodes distinctes : la perlite se transforme tout d'abord en troostite, et ceci se passe avec contraction; la troostite se change ensuite en martensite, et cela a lieu avec une dilatation qui est sensiblement égale à la contraction qui se produit dans le premier temps.

2° *Transformation magnétique du fer.* — M. H. Le Chatelier n'a pas pu mettre en vue cette transformation par des mesures de dilatation. Ceci est dû certainement à ce que le changement doit être très faible. Le nickel, au contraire, a pu être étudié en détail et M. Le Chatelier a montré que la transformation magnétique se fait d'une façon continue et pendant un intervalle de température assez long, puisqu'il va de 350 à 380°.

3° *Transformation supérieure du fer.* — Ici l'on se trouve en présence d'anomalies extraordinaires, tant au point de vue de la température à laquelle a lieu le changement qu'à celui de la grandeur du phénomène. On ne saurait à l'heure actuelle les expliquer.

La mesure du phénomène n'est très nette que dans le fer électrolytique pur.

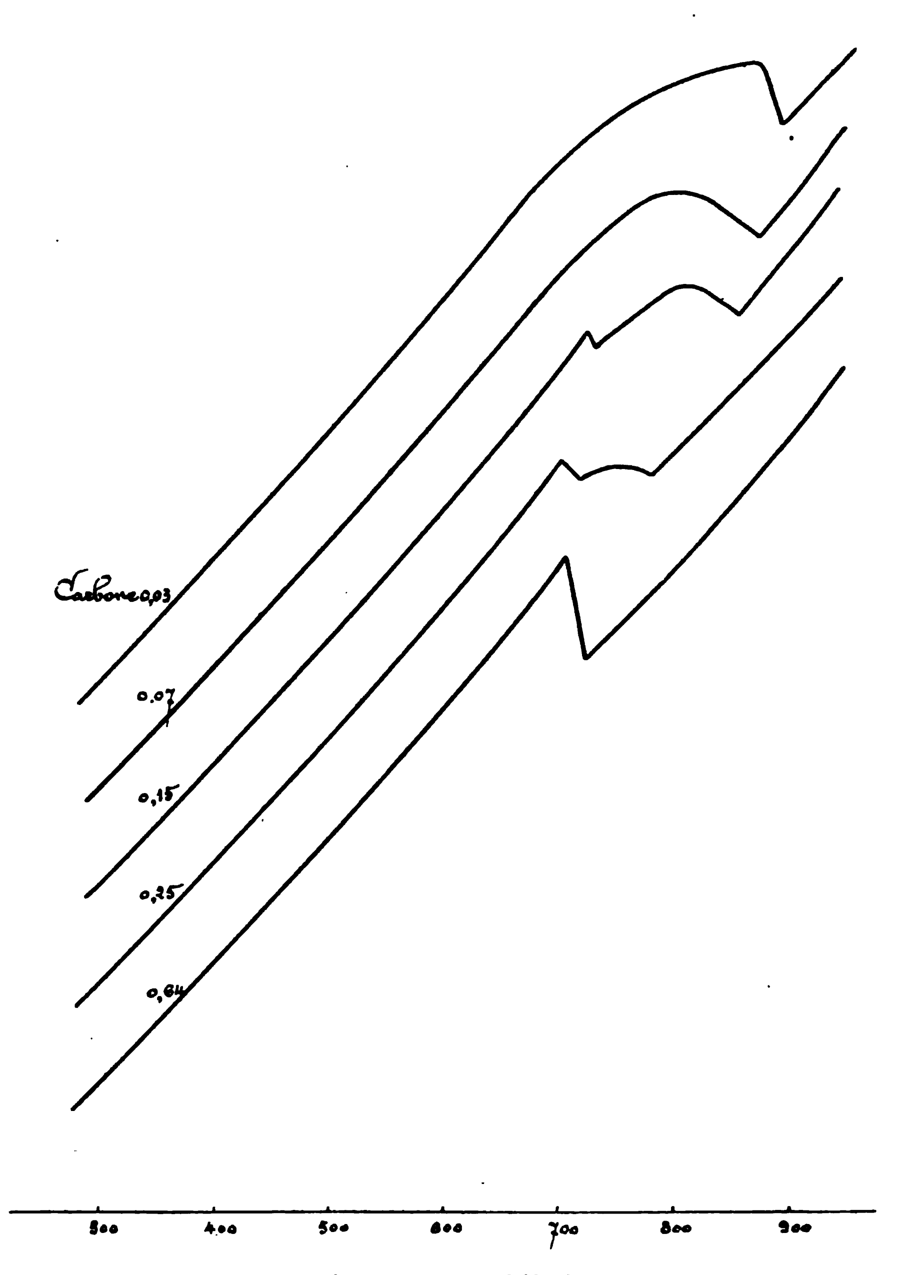


Fig. 107. — Résultats obtenus par MM. Charpy et Grenet.

De plus, M. Le Chatelier a montré que les aciers ont, au-dessous des points de transformation, le même coefficient de dilatation, quelle que soit la teneur en carbone, et qu'au-dessus de ces points de transformation le coefficient de dilatation est d'autant plus grand que la teneur en carbone est plus élevée.

Enfin l'étude la plus récente sur la dilatation des aciers à haute température est celle de MM. Charpy et Grenet (*fig.* 107).

Les principales conclusions sont les suivantes :

1° Tous les alliages fer-carbone contenant de 1 à 3,50 0/0 de carbone ont sensiblement les mêmes coefficients de dilatation entre 0 et 700° ;

2° Dans les aciers au carbone, il se produit, vers 700°, une contraction brusque dont l'amplitude augmente avec la teneur en carbone, atteint un maximum pour la teneur de 0,85 environ et décroît ensuite ;

3° Après la transformation brusque de 700° il se produit dans les aciers une transformation graduelle qui correspond à une contraction pour les aciers contenant moins de 0,85 0/0 de carbone, à une dilatation pour les aciers à plus de 0,85 de carbone et dont la limite ne peut être fixée avec quelque précision par la méthode dilatométrique que pour les aciers doux ;

4° Les transformations des aciers ne contenant que du carbone sont réversibles ;

5° La contraction brusque qui a lieu à 700° correspond au point critique A_1 de M. Osmond ; la fin de la transformation graduelle paraît correspondre au point A_3 de la méthode pyrométrique ; quant au point A_2 il ne semble correspondre à aucune particularité de la courbe de dilatation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

Barrett, *Philosophical Magazine*, vol. XLVI, 1873.

Charpy et Grenet, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, avril 1903 ; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXIV, p. 540 et 598.

Evrard, *Génie civil*, 23 avril 1887.

Fizeau, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, et 4e série, t. II et VIII.

Gore, *Proceedings of the Royal Society*, 1869.

Guillaume, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, mars 1898 ; — *Revue générale des Sciences*, 1903.

Le Chatelier, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1898 ; — *Revue générale des Sciences*, 1895 et 1897.

Moreau, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences;* t. CXXVIII, p. 192.

Svedelius, *Dingler's Polytechnicum Journal*, 1897.

CHAPITRE IX

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Principe. — Si l'on étudie les propriétés mécaniques des alliages de deux ou plusieurs métaux, en faisant varier l'un des éléments constituants, on se trouve souvent en présence de changements brusques dans ces propriétés. Ces perturbations indiquent généralement un changement dans la constitution des alliages.

De plus, un traitement chimique ou physique peut changer les propriétés d'un corps. Si la variation est importante, on peut en conclure à des variations dans la constitution.

Méthodes. — Nous ne pouvons donner ici en détail toutes les méthodes permettant de déterminer les propriétés mécaniques.

Nous indiquerons simplement les principales et nous diviserons ces essais en quatre catégories :

Essais à la traction ;

Essais au choc ;

Essais à la dureté ;

Essais à la compression.

De nombreux autres essais ont été préconisés, tels ceux à la flexion, au pliage, cisaillage, poinçonnage, etc.

Ne pouvant nous étendre autant que nous le désirerions sur

ce point, nous considérerons seulement les essais les plus généralement pratiqués et qui indiquent d'ailleurs le plus nettement les propriétés caractéristiques des différents **métaux**.

Essai a la traction. — Dans l'essai à la traction on détermine :

1° La *charge de rupture* R, qui est la charge maximum que peut supporter avant de se rompre un métal, cette charge étant rapportée au millimètre carré de la section primitive de l'éprouvette;

2° La *limite élastique* E, qui est la charge maxima exprimée en kilogrammes par millimètre carré de la section primitive que peut supporter l'éprouvette du métal avant d'éprouver de déformation permanente;

3° Les *allongements totaux pour* 100, A 0/0, sont les allongements éprouvés par l'éprouvette après rupture et rapportés à 100 millimètres de longueur primitive;

4° La *striction* Σ, dont l'équation de définition est :

$$\Sigma = \frac{S - s}{S} \times 100;$$

S est la section primitive de l'éprouvette;

s, la plus petite section après rupture.

Pour faire un essai à la traction, on utilise généralement deux types de machines :

Les machines romaines;

Les machines à mercure.

Les principaux types de machines romaines sont les machines Deloloë, Trayvoux.

Les machines à mercure sont des modèles Thomasset, Maillard, Adamson, Werder, Kiraldy, etc.

Nous ne pouvons donner ici la description de ces machines.

Nous rappellerons seulement que :

Dans les machines à mercure, les indications sont données par un manomètre à mercure; la charge de rupture totale R_T est donnée par la plus grande hauteur à laquelle parvient le mer-

cure; la limite élastique totale E_T est accusée par un arrêt, plus ou moins net, dans la montée de la colonne mercurielle.

S étant la section primitive de l'éprouvette en millimètres carrés, on a :

$$R = \frac{R_T}{S}, \qquad E = \frac{E_T}{S}.$$

Dans les machines à levier, les indications sont données par un poids se déplaçant devant un levier gradué et dont l'extrémité doit être maintenue en face d'un repère. Dans ces machines, la charge de rupture totale R_T correspond à la charge indiquée par le curseur au moment de la rupture; la limite élastique E_T est indiquée par une baisse subite du levier, qui se relève ensuite.

Quant aux allongements totaux pour 100 et aux strictions, leurs mesures sont indépendantes des machines utilisées. Les allongements totaux pour 100 sont obtenus en rapprochant les deux extrémités cassées des éprouvettes et en mesurant la longueur qui sépare deux coups de pointeau placés avant l'opération à une distance connue (200, 100, 60, etc., millimètres).

Pour déterminer la striction, il suffit de mesurer au palmer ou au pied à coulisse la plus petite section que présente l'éprouvette après rupture.

A l'heure actuelle, on utilise presque toujours des enregistreurs dont les modèles sont assez variés. Les enregistreurs permettent de décrire la courbe de traction que l'on trace généralement en portant sur l'axe des x les allongements, et sur l'axe des y les efforts, ou bien inversement.

On lit aisément sur la courbe la charge de rupture totale qui est donnée par l'ordonnée la plus importante.

Les allongements et les strictions sont généralement mesurés comme nous l'avons déjà indiqué. Quant à la limite élastique totale (du moins celle généralement adoptée), c'est la charge correspondant au moment où les allongements ne sont plus proportionnels aux charges. La limite élastique totale est donc donnée par le point où la courbe de traction qui com-

mence par être une droite (période élastique) devient une courbe. Ce point est souvent très net, comme dans les aciers à palier; mais il arrive fréquemment que cette délimitation n'est pas bien visible; la limite élastique est donc souvent difficile à déterminer par les méthodes ordinaires.

C'est pour remédier à ce grave inconvénient que M. Frémont a cherché une méthode permettant de définir d'une façon suffisamment précise la limite élastique; nous allons en indiquer le principe. Supposons que nous exercions un effort à la traction sur une éprouvette présentant deux troncs de cône se raccordant par leurs sommets. Il est bien évident que, à moins de défaut, la rupture aura lieu à la plus petite section. Mais comme l'éprouvette a la forme d'un tronc de cône, les sections voisines auront pu supporter un effort supérieur à la limite élastique du métal, et l'on conçoit aisément qu'il y ait une section de l'éprouvette pour laquelle l'effort subi ait juste atteint la limite élastique.

Nous aurons, d'un côté de cette section, un métal dont la limite élastique a été dépassée, de l'autre côté un métal qui n'a pas subi de déformation permanente. Si on opère sur une éprouvette parfaitement polie (et ce poli s'obtient par les mêmes méthodes que celles employées en micrographie), toute la partie dont la limite élastique aura été dépassée sera dépolie; l'autre, au contraire, aura conservé tout son brillant. Il suffira d'examiner l'éprouvette au microscope pour déterminer la section qui est sur la limite; on en mesurera le diamètre; on en déduira la surface S. Connaissant l'effort R auquel aura été soumise l'éprouvette, la limite élastique est définie par l'équation :

$$E = \frac{R}{S}.$$

Il arrive souvent que le passage de la partie dépolie à celle polie est extrêmement net, comme le montre la seconde des photographies. Dans ce cas, il n'y a aucune hésitation; la limite élastique est définie d'une façon précise.

DÉTERMINATION DE LA LIMITE ÉLASTIQUE PAR LA MÉTHODE DE M. FRÉMONT



Fig. 108. — Acier poli, puis déformé, vue prise en pleine déformation.

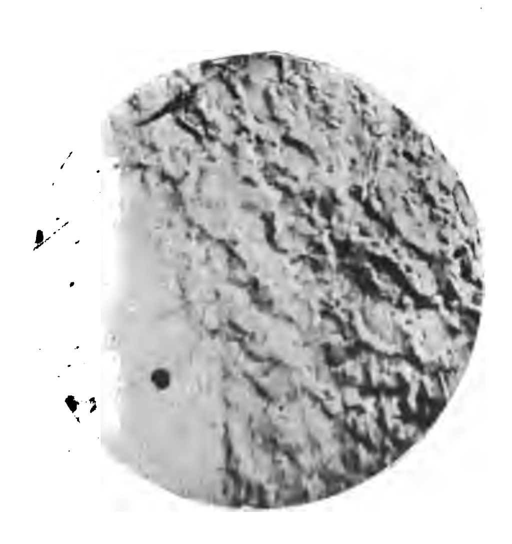


Fig. 109. — Acier poli, puis déformé, vue prise à la limite de la déformation.

Mais il existe souvent une zone de passage très difficile à définir. Toutefois, le microscope, avec des grossissements forts et un polissage assez parfait, permet d'effectuer ces déterminations avec une précision qui ne saurait être comparée aux méthodes ordinairement utilisées.

ESSAI AU CHOC. — Les méthodes préconisées pour les essais au choc sont multiples. Les plus récentes, et celles qui semblent donner les résultats les plus intéressants, sont celles dites des barreaux entaillés. Nous résumerons tout d'abord les autres méthodes et nous donnerons quelques détails sur cette dernière.

On a tout d'abord préconisé, pour déterminer la fragilité des métaux, l'essai au mouton par *coups successifs* sur éprouvette déterminée. On admettait que le nombre de coups donnés par le mouton, tombant toujours de la même hauteur pour obtenir la rupture, était en relation directe avec la fragilité.

On a proposé ensuite de donner à l'éprouvette un certain coup de mouton (hauteur de chute, poids, etc..., déterminés), la condition de réception était que l'éprouvette résistât à ce coup de mouton.

M. Frémont a montré dans un premier travail (Académie des Sciences, 22 février 1897) que l'essai au choc doit être effectué d'un seul coup de mouton produisant la rupture.

On a créé différentes méthodes répondant à cette condition. C'est ainsi que l'on a préconisé l'emploi d'une barre sur laquelle on fait une série d'entailles équidistantes. La barre est placée dans l'étau de façon que l'entaille soit juste à fleur de l'étau ; on laisse tomber le mouton d'une hauteur déterminée. Si l'éprouvette n'est pas brisée, on opère sur la seconde en donnant à la chute du mouton une hauteur plus importante, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on soit parvenu à en rompre une. On a alors deux limites (le coup qui a causé la rupture et le coup le plus voisin qui ne l'a pas occasionné) entre lesquelles est sensée se trouver la résistance au choc du métal.

Si l'éprouvette s'est rompue du premier coup de mouton,

on cherche à déterminer le coup le plus voisin sous lequel une autre éprouvette ne se rompra pas. Comme l'a fait remarquer M. Frémont (*Bulletin*, de septembre 1901, *de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*), ce procédé a plusieurs inconvénients : il est long; il nécessite une quantité importante de métal ; de plus, il suppose le métal homogène ; et enfin il ne décèle pas sûrement la fragilité du métal, la vitesse du marteau au moment du choc, c'est-à-dire la vitesse d'impact n'étant pas toujours suffisante.



Fig. 110. — Mouton Frémont.

Dans la méthode des barrettes entaillées, ces inconvénients semblent disparaître. Le principe de cette méthode est le suivant : le métal est amené

sous une forme définie et est entaillé d'une façon mathématiquement déterminée pour créer une zone fragile. Avec un appareil qui peut varier, on détermine d'un seul coup la rupture de l'éprouvette et l'on mesure la force vive que possède encore le mouton après la rupture. Connaissant le travail total qu'il pouvait fournir, ayant déterminé le travail résiduel, on peut en déduire le travail consommé par l'éprouvette pour se rompre.

Trois appareils ont été jusqu'ici préconisés pour appliquer cette méthode ; ce sont les appareils Frémont, Charpy, Guillery. Nous en donnerons une très rapide description.

Le *mouton de M. Frémont* (*fig.* 110), que nous avons utilisé dans toutes nos recherches sur les aciers spéciaux, comprend une chabotte de 700 kilogrammes; l'enclume porte deux logements où viennent se reposer deux ressorts à boudin en acier trempé. Sur ces ressorts s'appuie une plate-forme en acier dur.

Le marteau, qui pèse 10 ou 15 kilogrammes, tombe d'une hauteur de 4 mètres. Il est terminé par un couteau de longueur déterminée par la considération que nous donnons plus loin.

L'éprouvette, qui a 30 millimètres de longueur, 10 de largeur, 8 de hauteur, est placée au-dessus d'une cavité percée dans la chabotte. Elle est entaillée suivant 1 millimètre de profondeur et 1 millimètre de largeur (le fond est rond), et cette entaille est placée suivant le sens du couteau, mais bien entendu au-dessous, face à la cavité. La dimension du couteau est telle que l'éprouvette est atteinte par lui, avant que le dessous du marteau vienne frapper la plate-forme.

Le marteau tombant, l'éprouvette se rompt ou se plie; aussitôt après, le dessous du marteau, lequel ne possède plus que l'énergie que n'a pas consommée l'éprouvette pour se briser ou se plier, vient en contact avec la plate-forme et comprime les ressorts d'une certaine hauteur.

C'est cette hauteur que l'on mesure par l'intermédiaire d'un coulisseau à frottement doux qui bute contre la plate-forme.

La méthode de M. Frémont présente les avantages suivants :

1° Elle emploie une quantité très faible de métal;

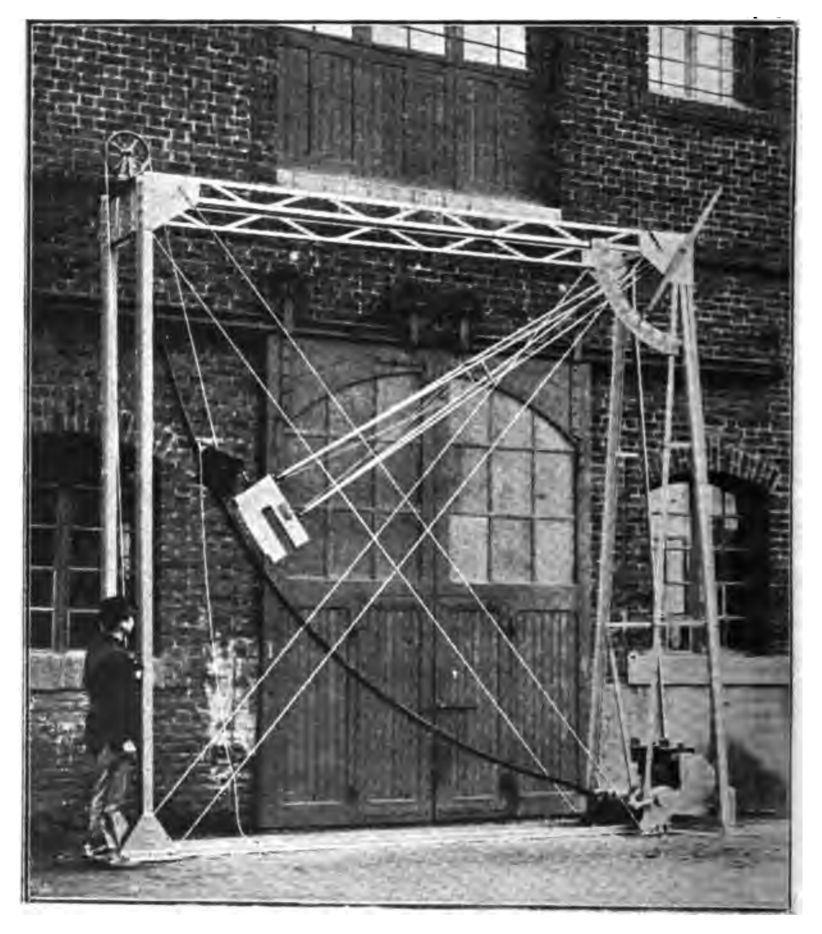


Fig. 111. — Pendule Charpy, grand modèle.

2° L'opération est extrêmement rapide et simple;

3° On obtient non seulement la résistance au choc du métal, mais aussi des données importantes sur son homogénéité en prélevant un certain nombre d'éprouvettes sur le même métal;

4° Elle permet d'essayer le métal dans tous les sens, les éprouvettes étant de faibles dimensions.

Le *pendule de M. Charpy* (*fig.* 111, 112) est basé sur un tout autre principe.



Fig. 112. — Pendule Charpy, petit modèle.

Il est composé d'un pendule oscillant à l'extrémité duquel se trouve un couteau de forme spéciale permettant de rompre l'éprouvette. Ce pendule peut être remonté à une certaine hauteur ; on le laisse tomber, il oscille autour de son axe, et

trouve à la partie inférieure l'éprouvette à rompre. Étant donné le travail qu'il effectue ainsi, le pendule, qui était tombé d'une certaine hauteur H, ne remonte plus qu'à une hauteur *h*.

De la différence de hauteur H — *h*, on peut déduire l'énergie consommée par l'éprouvette pour se rompre. D'ailleurs, comme on maintient H constante, on peut graduer un cercle sur lequel se déplace le pendule après avoir cassé l'éprouvette et lire directement non pas la hauteur à laquelle il arrive, mais bien le travail absorbé par l'éprouvette.

On a justement reproché au premier appareil de M. Charpy d'être trop volumineux et même trop dangereux à manipuler, et de plus de ne pas enregistrer le résultat de l'expérience. Pour répondre à ces critiques, M. Charpy a créé un appareil de laboratoire très peu volumineux et qui ne présente plus aucun danger d'opération; enfin il a placé une aiguille qui se déplace en même temps que le pendule pendant sa chute, mais qui demeure en place quand le pendule revient en arrière.

Le *mouton rotatif de M. Guillery* (*fig.* 113) repose sur le principe suivant: un volant tourne à une vitesse connue, il porte une espèce de couteau en forme de bec; un système particulier de déclanchement fait que l'éprouvette, qui a la forme préconisée par M. Frémont, vient se présenter d'elle-même au choc du couteau, le volant étant abandonné à lui-même. Immédiatement l'énergie contenue dans le volant diminue de la quantité consommée par l'éprouvette pour se rompre ou se plier. Comme on connaît la vitesse initiale du volant, et que l'on détermine la vitesse qu'il possède immédiatement après l'opération, on en déduit la résistance au choc du métal.

Pour déterminer les vitesses, on peut se servir d'un tachymètre ou mieux d'une pompe sans débit; le manomètre de cette pompe peut alors être gradué en kilogrammètres; il peut de plus posséder un zéro, auquel on devra amener le liquide avant de produire le déclanchement qui doit approcher l'éprouvette du couteau.

Cet appareil présente de grands avantages; il est de dimen-

sions et poids très réduits, de telle sorte qu'il est très facile à transporter, qu'on peut le placer dans tous les ateliers ou bureaux; il est d'un maniement extrêmement simple ; toutes

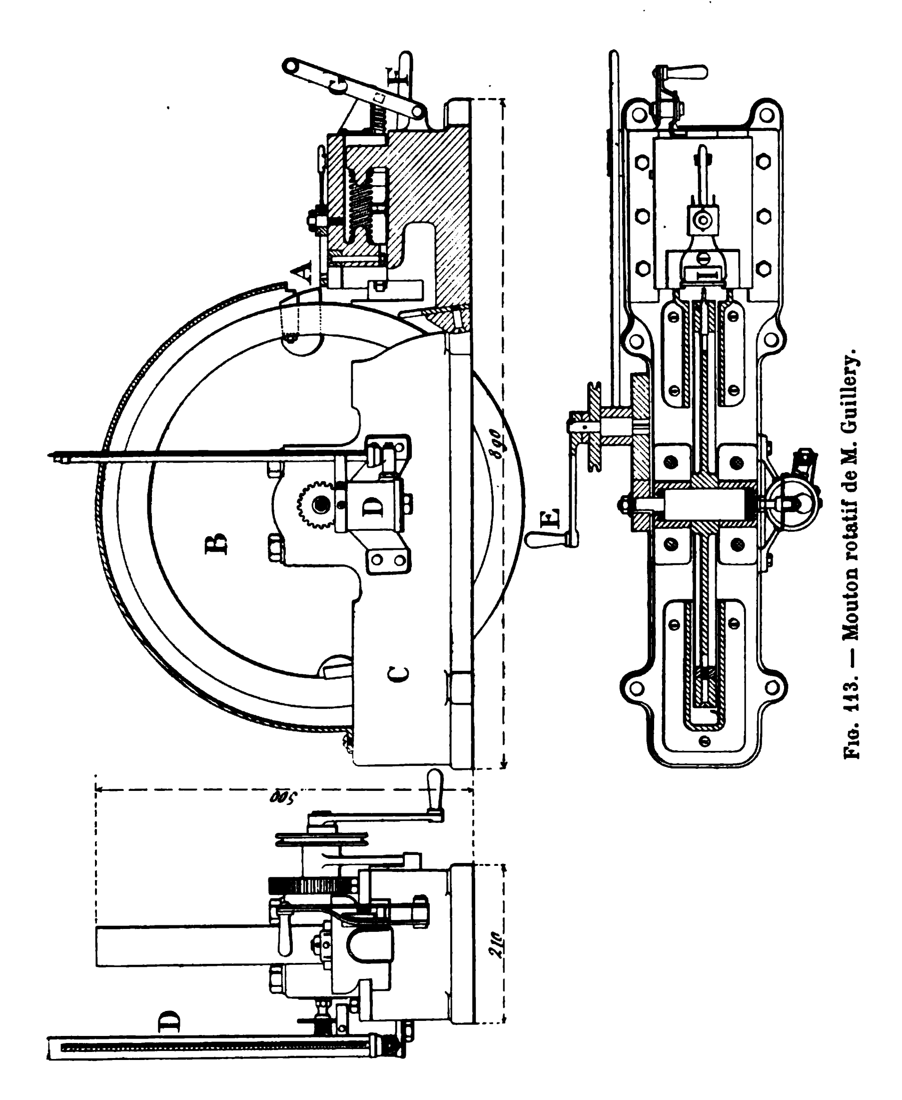


Fig. 113. — Mouton rotatif de M. Guillery.

les précautions sont prises pour que l'opération ait lieu sans danger ; enfin il est d'un prix très bas.

Essais a la dureté. — Les essais à la dureté se font géné-

ralement au moyen de poinçons qui peuvent affecter différentes formes. On a bien proposé (méthode Föppl) d'essayer un métal par lui-même, en soumettant deux morceaux taillés en demi-cylindres, et placés perpendiculairement suivant les génératrices, à une certaine pression qui produit un aplatissement que l'on mesure. Mais cette méthode nécessite une préparation très longue des éprouvettes. M. Brinell, alors ingénieur en chef des usines de Fagersta (Suède), a proposé (Congrès international des Méthodes d'essais des matériaux de construction, juillet 1900) une méthode extrêmement simple dont le principe est le suivant :

Au moyen d'une presse hydraulique, on agit sur le métal que l'on veut essayer par l'intermédiaire d'une bille en acier très dur trempé, de diamètre connu (semblable à celle que l'on emploie dans les roulements à bille en constructions mécaniques), et cela sous une pression déterminée. Il s'en suit dans le métal une empreinte qui est d'autant plus importante que le métal possède une dureté plus faible. On mesure d'une façon précise le diamètre de cette empreinte, avec un microscope à déplacement, par exemple.

On déduit de ce diamètre d la surface a de la calotte sphérique décrite dans le métal. Le chiffre de dureté de Brinell Δ est donné par l'équation de définition

$$\Delta = \frac{p}{a},$$

p étant la pression sous laquelle on a agi.

D'ailleurs, M. Brinell a publié (*loc. cit.*) des tables donnant Δ en fonction des pressions employées et des diamètres d déterminés[1].

Cette méthode présente les avantages suivants :

Elle est extrêmement rapide et simple ; l'essai peut être exé-

1. M. Guillery vient de présenter au groupe français de l'Association des méthodes d'essais un appareil extrêmement simple et ingénieux pour pratiquer l'essai Brinell.

cuté par n'importe quel ouvrier sur une presse hydraulique quelconque.

Elle n'exige aucun préparatif d'éprouvettes; elle utilise comme intermédiaire un objet toujours facile à se procurer identique à lui-même, qui ne se déforme pas aisément et qui est peu coûteux.

Elle permet, en outre, d'essayer des pièces complètement achevées, sans que pour cela la pièce ne puisse pas être utilisée.

Les essais à la dureté ont une très grande importance ; c'est en effet la dureté au sens minéralogique du mot qui intervient dans les organes soumis au frottement; la dureté a également une importance considérable au point de vue du travail des métaux et par conséquent du rendement des machines-outils.

La dureté n'est pas cependant l'objet d'études nombreuses et suivies.

Essais a la compression. — Ces essais sont rarement pratiqués; on se contente généralement des indications données par les essais à la traction. Ils se font d'ailleurs avec les machines à la traction par l'intermédiaire d'un appareil qu'on appelle *inverseur* ou mordaches croisées.

Exemples. — Nous citerons tout d'abord des exemples de variation de propriétés mécaniques avec la composition ; nous examinerons ensuite l'influence des traitements.

Alliages d'aluminium. — Parmi les alliages d'aluminium que nous avons étudiés, il en est un certain nombre qui tombent en poussière lorsqu'ils contiennent environ 50 0/0 d'aluminium, alors que des alliages plus riches ou d'autres moins riches en aluminium ne présentent nullement ce phénomène.

Ces résultats ont été notés avec les alliages binaires fer-aluminium ; chrome-aluminium ; manganèse-aluminium ; nickel-aluminium ; cobalt-aluminium, antimoine-aluminium.

Nous avons pu établir que ces alliages renferment des quantité importantes de constituants caractéristiques que nous avons pu isoler.

C'est ainsi que les alliages fer-aluminium qui tombent en poussière renferment le composé FeAl; les alliages chrome-aluminium, Cr Al, etc., etc.

Nous étudierons d'ailleurs, en détail, les propriétés de ces corps dans le chapitre consacré aux alliages d'aluminium dans le second volume.

Aciers au nickel. — La question des aciers spéciaux sera aussi étudiée en détail, et nous donnerons ultérieurement les résultats de nos longues recherches sur ce sujet. Mais nous voulons, d'ores et déjà, et à titre d'exemples, donner les résultats de quelques essais mécaniques. On y verra des variations brusques qui correspondent à des changements de constitution.

Le tableau suivant donne les résultats des essais avec les aciers au nickel, c'est-à-dire les alliages fer-carbone-nickel. Dans la première série nous avons examiné des aciers contenant environ 0,120 de carbone (ce pourcentage a été maintenu sensiblement constant) et dans lesquels le nickel va en croissant de 0 à 30 0/0. Dans la deuxième série, nous avons étudié des aciers renfermant tous environ 0,800 0/0 de carbone; le pourcentage de nickel varie dans les mêmes proportions que dans la première série.

PREMIÈRE SÉRIE. — ACIERS A 0,120 0/0 DE CARBONE

TENEUR EN NICKEL 0/0	R	E	A 0/0	Σ	CHOC	DURETÉ [1]
2	35,9	29,5	23,0	73,01	35	122
5	41,0	30,4	25,0	74,01	32	135
7	45,0	33,3	21,0	69,01	24	144
10	65,1	52,6	8,0	53,8	3	183
12	96,0	61,6	3,5	28,7	1	228
15	97,9	86,03	0,5	0	0	242
20	119,7	82,7	15,0	2,4	1	318
25	97,0	47,2	5,0	3,5	5	165
30	45,0	29,5	29,5	63.9	12,5	113

1. La dureté a été déterminée par la méthode de M. Brinell. La résistance au choc par la méthode de M. Frémont.

DEUXIÈME SÉRIE. — ACIERS A 0,800 0/0 DE CARBONE

TENEUR EN NICKEL	R	E	A 0/0	Σ	CHOC	DURETÉ [1]
0/0					kilog.	
2	89,0	45,5	15,7	24,1	3	234
5	101,2	58,3	10,0	24,1	3	250
7	83,5	83,5	0	0	3	519
10	106,0	106,0	3,0	0	2	455
12	83,0	83,0	0,5	0	5	278
15	45,5	33,8	4,0	5,0	7	148
20	56,7	36,7	9,5	18,4	10	141
25	75,2	38,1	22,0	31,7	40	156
30	79,7	48,1	32,5	30,0	40	174

1. La dureté a été déterminée par la méthode de M. Brinell. La résistance au choc par la méthode de M. Frémont.

Ces tableaux montrent que la première série doit être divisée en trois groupes :

1° Aciers renfermant de 2 à 10 0/0 de nickel ; charge de rupture, faible ; limite élastique, basse ; allongements et strictions, élevés ; résistance au choc, grande ; dureté, faible. L'acier à 10 0/0 constitue le terme de passage ;

2° Aciers contenant de 10 à 25 0/0 de nickel ; charge de rupture, extrêmement élevée (surtout pour des aciers à 0,120 0/0 de carbone) ; limite élastique, forte ; allongements et strictions, très faibles ; fragilité et dureté, très élevées. L'acier à 25 0/0 de nickel forme le terme de passage ;

3° Aciers renfermant plus de 25 0/0 de nickel. Charge de rupture, plutôt basse ; limite élastique, faible ; allongements, strictions et résistance au choc, très élevés ; dureté, faible.

La deuxième série présente également trois groupes qui jouissent de propriétés analogues ; cependant le premier groupe est ici à charge de rupture élevée ; limite élastique, allongements et strictions, moyens ; fragilité et dureté, élevées.

Le premier groupe va de 2 à 5 0/0 de nickel.

Le deuxième (de 5 à 15 0/0 de nickel) se distingue surtout du premier par la limite élastique élevée, les très faibles allongements et strictions.

Le troisième jouit des mêmes propriétés que le groupe analogue de la première série.

Ces changements de propriétés correspondent à des changements de structure.

Le premier groupe est perlitique; il a même structure que les aciers au carbone.

Le deuxième groupe est martensitique; il a même structure qu'un acier trempé.

Le troisième groupe est polyédrique; ces polyèdres sont du fer γ.

D'ailleurs, tout ce qui a trait aux aciers spéciaux sera développé dans le second volume. Nous renvoyons d'ores et déjà au volume paru sur *les Aciers au nickel*, *manganèse*, *silicium* (librairie Dunod).

Comme exemple de l'influence de traitement physique ou chimique, nous citerons l'influence de la trempe et de la cémentation suivie de trempe sur les aciers.

Influence des traitements. — La trempe des aciers consiste, comme l'on sait, dans le refroidissement brusque d'un acier porté à une température légèrement supérieure au point de transformation et que l'on plonge dans un bain liquide, eau, huile, acide sulfurique, etc.

La trempe amène dans les aciers suffisamment carburés une augmentation considérable de la charge de rupture, de la limite élastique, de la dureté et de la fragilité, tandis que les allongements et les strictions sont très nettement diminués.

On sait que ces changements dans les propriétés mécaniques correspondent à la transformation de la perlite en martensite.

Si nous prenons maintenant une barre d'acier à très basse teneur en carbone (0,120 0/0 par exemple), si nous la portons à température convenable (850°) en présence d'une matière susceptible de lui abandonner du carbone et que l'on nomme cément (par exemple du charbon de bois ou mieux un mélange

60 charbon + 40 carbonate de baryum), nous obtiendrons, après un temps de contact suffisamment prolongé, une barre d'acier dont la périphérie sera très riche en carbone; si l'on trempe cette barre à bonne température (800°) dans l'eau froide, on obtiendra un acier dont la dureté superficielle est telle qu'aucune lime ne peut mordre, que l'essai de Brinell donne un chiffre extrêmement élevé.

Si nous avions trempé l'acier à 0,120 0/0 de carbone dont nous sommes partis, nous n'aurions eu aucune dureté superficielle.

Le changement de propriété provient du traitement chimique (cémentation) que l'on a fait subir à l'acier et du traitement physique (trempe) qui a suivi.

Nous citerons encore un exemple que nous développerons dans la seconde partie de cet ouvrage; il a trait aux aciers au nickel à fer γ. Nous avons déjà indiqué ce qu'étaient ces aciers. Considérons l'acier à 20 0/0 de nickel et 0,800 0/0 de carbone; cet acier est à fer γ; il possède des allongements assez élevés, d'assez belles strictions, de faibles limite élastique et charge de rupture. Plongeons-le, alors qu'il est à la température ordinaire, dans l'air liquide, refroidissons-le par conséquent à — 180°, nous verrons que ses allongements et strictions sont sensiblement diminués, tandis que la charge de rupture et la limite élastique se sont sensiblement accrues. Si l'on examine au microscope l'échantillon traité, on y trouve de la martensite très abondante, alors qu'il n'en existait pas dans l'acier brut de forge.

Bien mieux, on peut abaisser petit à petit la température de cet acier, le faire passer par des températures variant de — 10 en — 10°, on trouve une martensite qui est d'autant plus abondante que la température est plus basse (du moins jusqu'à — 60°), et les variations apportées dans les propriétés mécaniques sont, en quelque sorte, proportionnelles aux changements de structure.

Est-ce à dire, pour cela, qu'à tout changement de propriétés mécaniques doit correspondre un changement de constitution?

Nullement, si l'on envisage la question simplement au point

de vue des changements de constituants. Mais nous croyons que l'on peut répondre par l'affirmative, si l'on envisage l'importance et la situation relative de ces constituants.

Quelques exemples nous semblent nécessaires.

Si l'on considère les aciers au carbone bruts de forge, on sait que la charge de rupture, la limite élastique et la dureté croissent avec la teneur en carbone, tandis que les allongements, les strictions et la résistance au choc varient en sens contraire.

Si donc l'on considère un acier contenant 0,100 0/0 de carbone et un acier contenant 0,800 0/0 de carbone, on trouvera entre ces deux produits sidérurgiques une importante différence. Est-ce à dire que leurs constituants soient différents? Nullement, l'un et l'autre seront formés de ferrite et de perlite ; mais le premier ne contiendra guère que de la ferrite, le second sera formé de perlite presque pure.

Prenons un acier brut de forge, recuisons-le à 800° de façon à faire disparaître l'effet du laminoir ou du marteau, nous produirons un adoucissement de la matière, et cet adoucissement sera d'autant plus net que l'écrouissage causé par le traitement mécanique aura été lui-même plus important. C'est ainsi que l'on trouvera des différences notables dans les tubes d'aciers essayés tels qu'ils sont fournis par l'industrie ou recuits à 850°.

Le changement structural apporté par le traitement est souvent difficile à mettre en vue, et, cependant, il semble provenir de ce que les grains de ferrite qui sont entourés de la perlite (acier doux) sont plus réduits après le forgeage ou l'étirage.

Toutefois, on peut conclure qu'un changement dans les propriétés d'un métal correspond à une transformation de la constitution, que le changement provienne d'une variation de composition ou bien de l'intervention d'un traitement quelconque.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IX

Barba, Société des Ingénieurs civils, 1880; — Commission des méthodes d'essais.

Barba et Duplaix, Commission des méthodes d'essais, 1895.

Baclé, Commission des méthodes d'essais, 1895; — Commission des méthodes d'essais, 1900.

Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1895 ; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVII, p. 850; t. CXVIII, p. 418, 868, 1258.

Clérault, Commission des méthodes d'essais, 1895.

Commission des méthodes d'essais. *Rapports divers* (Imprimerie Nationales, 1895-1900).

Dumas, *les Aciers au nickel* (Vve Dunod, éditeur); — *les Propriétés des aciers au nickel magnétiques et non magnétiques.*

Frémont, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, septembre 1896; septembre 1897; novembre 1897; décembre 1898; février 1901; septembre 1903; Congrès international des méthodes d'essais; Paris, 1900 ; *Evolution des méthodes et des appareils d'essais.*

Godron, Commission des méthodes d'essais, 1900.

Guillery, *Rapport au Groupe Français de l'Association des Méthodes d'essais.*

Guillet, *Bulletin de la Société d'Encourragement*, 1903; — *Génie civil*, 1902, t. XLI, 1903 t. XLII, 1903 t. XLIV, 1904 t. XLV ; — *les Aciers spéciaux* (1 vol. paru) (Vve Dunod); — *Revue de métallurgie* Janvier, février, mars, mai, juillet 1904: — Groupe français de l'Association internationale des méthodes d'essais (Rapports divers, 1902, 1903, 1904).

Hartmann, Commission des méthodes d'essais, 1900; — *Revue d'artillerie*, t. XLV, XLVI, XLVII, XLVIII.

Le Chatelier (André), Commission des méthodes d'essais, 1895.

Ledoux, Commission des méthodes d'essais, 1900.

Lévy et Walckenaër, Commission des méthodes d'essais, 1895.

Osmond et Frémont, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, février 1901.

Tresca, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX.

CHAPITRE X

DENSITÉS

Principe. — Supposons que nous cherchions à étudier les alliages formés par deux métaux M_1 et M_2 dont la teneur varie depuis 0 0/0 de M_1 et 100 0/0 de M_2 jusqu'à 100 0/0 de M_1 et 0 0/0 de M_2, en passant par toutes les compositions intermédiaires.

Si les deux métaux ne donnent aucune combinaison, on aura toujours la densité théorique; cette densité Δ peut se calculer de la façon suivante:

Soit un alliage contenant p_1 du métal M_1 et p_2 du métal M_2, la somme $p_1 + p_2$ étant égale à 100; soient d_1 et d_2 les densités des deux métaux composants. On pourra écrire que le volume du corps composé est égal à la somme des volumes des composants; on aura donc:

$$\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} = \frac{p_1 + p_2}{\Delta} = \frac{100}{\Delta},$$

d'où :

$$\Delta = \frac{100 d_1 d_2}{p_1 d_2 + p_2 d_1}.$$

Supposons que, en déterminant les densités des alliages, nous trouvions parfois des écarts très grands avec la densité théorique. Ces écarts pourront nous indiquer des combinaisons, qui se forment soit avec contraction, soit avec augmen-

tation de volume. Toutefois nous ne pourrons jamais conclure, d'une pareille étude, que nous avons bien toutes les combinaisons données par les métaux M_1 et M_2 ; car certaines peuvent se former sans contraction et sans augmentation de volume.

La densité trouvée peut se rapprocher sensiblement de la densité calculée, ou du moins l'écart peut être si peu sensible que l'on ne doit rien conclure et que l'on peut même l'attribuer, soit à de très légères impuretés, soit à un état des métaux un peu différent de celui sous lequel ils pouvaient se trouver lorsqu'ils ont servi à la détermination de leurs propres densités. Nous nous permettons d'insister sur ce dernier point : une étude très intéressante de M. Riche portant sur les alliages étain-cuivre a montré que les écarts obtenus en prenant du métal en barre ou en limailles différaient considérablement. Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats obtenus :

COMPOSITION DE L'ALLIAGE	BARREAUX	LIMAILLE
Étain pur	7,32	»
Sn^5Cu	7,52	7,23 à 7,32
Sn^2Cu	7,74	7,35 à 7,84
SnCu	8,12	8,87 à 7,93
$SdCu^2$	8,57	8,07 à 8,23
$SnCu^3$	8,96	8,04 à 8,95
$SnCu^4$	8,80	8,61 à 8,85
$SnCu^5$	8,87	8,51 à 8,73
$SnCu^{10}$	8,83	8,72 à 9,04

Les causes de ces irrégularités peuvent être nombreuses : bulles de gaz contenues dans la masse solide, cavités existant dans la masse et provenant de solidifications irrégulières, écrouissage plus ou moins prononcé, liquation qui fait que la composition du métal est irrégulière, etc.

De plus, pour les alliages de cuivre, il y a à se rappeler que Marchand a montré que la densité de ce métal pur pouvait varier de 7,70 à 8,94.

Méthodes. — Nous croyons absolument inutiles d'insister sur les méthodes employées pour la détermination des densités des alliages ; toutefois nous pensons qu'il est utile de rappeler qu'il existe une méthode qui est moins connue que celle du flacon et de la balance hydrostatique et qui peut cependant, dans de nombreux cas, rendre de précieux services. Nous voulons parler de l'utilisation de liquides lourds, tel que l'iodure de méthylène.

Exemples. — Nous avons montré précédemment les résultats discordants obtenus par M. Riche, dans la détermination des densités des alliages étain-cuivre.

Malgré ces irrégularités, on voit nettement que la courbe de la variation des densités avec la composition des alliages présente un maximum. Les densités vont, en effet, en croissant régulièrement jusqu'à la composition correspondant à $SnCu^3$; au-delà de cette composition, elle reste sensiblement constante et égale à la densité du cuivre.

L'anomalie trouvée s'explique très bien en admettant l'existence d'une combinaison de formule $SnCu^3$ et ayant même densité que le cuivre.

Dans notre étude des alliages d'aluminium, nous avons isolé, comme nous l'indiquerons plus tard, un grand nombre de combinaisons de ce métal avec différents corps.

En déterminant la densité de ces composés, nous avons trouvé parfois des écarts extraordinaires entre la théorie et l'expérience. Le tableau suivant donne quelques-uns de ces résultats. La deuxième colonne contient la formule des combinaisons isolées ; nous reviendrons sur ce point dans le deuxième volume.

ALLIAGES	COMBINAISONS ISOLÉES	DENSITÉS THÉORIQUES	DENSITÉS TROUVÉES à 20°	OBSERVATIONS
Aluminium - tungstène..	$AlTu^{2}$	13,06	12,75	Augmentation de volume.
	$Al^{3}Tu$	6,38	6,31	Écart peu sensible.
	$Al^{4}Tu$	5,62	5,58	
Aluminium - molybdène.	$AlMo^{4}$	7,73	8,10	Contraction faible.
	$AlMo$	5,79	5,34	Augment. de vol. faible.
	$Al^{3}Mo$	4,18	4,45	Contraction faible.
	$Al^{7}Mo$	3,37	3,52	
Aluminium - cuivre......	$Cu^{3}Al$	6,69	7,52	Forte contraction.
	$CuAl$	5,02	5,76	
	$CuAl^{2}$	5,37	4,04	Forte augment. de vol.
Aluminium - étain	$AlSn$	5,37	5,14	Écart faible.
	$Al^{4}Sn$	3,80	3,75	
Aluminium - fer	$Fe^{2}Al^{3}$	4,20	5,36	Écart peu sensible.
	$FeAl^{3}$	3,56	3,57	
Aluminium - manganèse.	$Mn^{2}Al^{3}$	4,00	3,92	
	$MnAl^{3}$	3,39	3,41	
Aluminium - chrome....	$Cr^{4}Al$	5,78	6,75	
	$CrAl$	4,60	4,93	
Aluminium - uranium. .	AlU^{3}	5,16	5,32	
Aluminium - antimoine..	$SbAl$	5,22	4,18	Forte augment. de vol.
	$SbAl^{10}$	3,16	2,70	
Aluminium - nickel	$NiAl^{2}$	4,22	4,11	Écart faible.
	$Ni^{4}Al$	7,11	7,22	
	$Ni^{8}Al$	7,42	7,37	
Aluminium - cobalt	$CoAl^{2}$	4,05	4,15	
	$Co^{2}Al$	5,93	5,87	
	$Co^{8}Al$	7,52	7,65	
Aluminium - argent.....	$Ag^{4}Al^{3}$	6,80	7,08	Faible contraction.

Ce tableau montre que, pour un très grand nombre des combinaisons d'aluminium que nous avons isolées, notamment pour celles obtenues avec les métaux de la série du fer et du nickel, il n'y a qu'un écart très faible entre la densité théorique et la densité trouvée, mais que, cependant, certaines combinaisons se forment avec augmentation de volume ou avec contraction. C'est, notamment, le cas des combinaisons aluminium-antimoine et aluminium-cuivre : pour les premières, il y a une augmentation de volume extrêmement importante, sensible même à l'œil, quand on fond les deux

métaux ensemble; pour les secondes, les résultats sont encore plus curieux; en effet, nous avons obtenu — et ceci est en parfait accord avec les importants travaux de M. Le Chatelier dont nous parlerons ultérieurement — trois combinaisons. Tandis que deux d'entre elles, Cu^3Al et CuAl, se forment avec forte contraction, la troisième $CuAl^2$ éprouve une augmentation de volume très importante. En résumé, on voit que l'étude des densités des alliages peut fournir des indications précieuses sur leur constitution.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE X

Aubel, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, mai 1901.

Calvert et Johnson, *Phil. Mag.*, 1859.

Guillet, *Bulletin de la Société d'Encouragement* ; août 1902 — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1901 et 1902 ; — *Contribution à l'étude des alliages d'aluminium* (thèse de doctorat) ; — *Génie civil*. 1902, t. XLI.

Ch.-Ed. Guillaume, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, mars 1898.

Le Chatelier, *Revue générale des Sciences*, 30 juin 1895.

Matthiesen, *Phil. Trans.*, 1850.

Riche, *Annales*, 30, 1873.

Roberts, *Annales*, 13, 1878.

CHAPITRE XI

CHALEURS SPÉCIFIQUES

Principe. — Les chaleurs spécifiques peuvent donner des renseignements analogues aux densités.

Il arrive que la chaleur spécifique d'un alliage déterminée par l'expérience est légèrement différente de celle donnée par le calcul. On est alors conduit à admettre un état spécial des métaux constituants, combinaison, état allotropique, etc.

Regnault a montré que généralement la chaleur spécifique des alliages est bien la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux constituants.

Si l'on considère un alliage binaire formé d'un poids p_1 du premier métal dont la chaleur spécifique est c_1 et d'un poids p_2 du second métal dont la chaleur spécifique est c_2, la chaleur spécifique C de l'alliage est donnée par la formule :

$$C = \frac{p_1c_1 + p_2c_2}{p_1 + p_2}.$$

Toutefois, il faut, pour que la loi soit vérifiée, que la mesure de la chaleur spécifique soit faite à une température assez éloignée du point de fusion.

Il nous paraît inutile de rappeler ici les méthodes permettant de déterminer les chaleurs spécifiques; elles sont décrites dans tous les traités de physique.

Exemples. — M. Pionchon a étudié la variation de la

chaleur spécifique du fer avec la température. Il a démontré l'existence d'une variation brusque, laquelle correspond bien au point A_3 (transformation du fer β en fer γ) de M. Osmond.

Des expériences nombreuses ont été faites sur d'autres alliages.

Nous citerons l'étude de M. Louguinine d'un alliage cuivre-aluminium renfermant 11,3 0/0 d'aluminium, lequel a donné entre 25 et 100° un nombre (0,1043) un peu inférieur au nombre calculé (0,1089). M. Laborde a étudié par la même méthode les alliages fer-antimoine entre 0 et 100°. Il a trouvé que ceux renfermant de 18,5 à 81 0/0 de fer possèdent des chaleurs spécifiques notablement supérieures aux nombres donnés par l'expérience. L'alliage de composition Fe^3Sb^4 est celui qui correspond à la plus forte différence ; il donne 0,0779, la théorie conduisant à 0,0754.

Enfin un certain nombre de savants, MM. Spring, Van Aubel, Mazoto, ont étudié la chaleur spécifique de certains alliages fusibles connus sous les noms d'alliages de Wood, Darcet, Lipowitz, etc. Ces recherches ne sont pas concordantes et l'on ne peut en tirer aucune conclusion.

En résumé, si la méthode de la détermination des chaleurs spécifiques peut donner des résultats intéressants, on voit que jusqu'ici elle n'a été que fort peu utilisée et qu'elle n'a été employée pour aucune recherche systématique.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XI

Behn, *Drudès Ann.*, 1900.
Laborde, *Journal de Physique*, 1896.
Landolt et Börnstein, *Phys. Chem. Tabellen*, 1894.
Louguinine, *Annales*, 27, 1882.
Mazotto, *Atti di Torino*, 17, 1881-1882.
Person, *C. R.* 1846; — *Annales*, 1848.
Regnault, *Annales*, 1, 229, 1841.
Schuz, *Wied. Ann.*, 103, 1841; 46, 1894.
Spring, *Bull. Ac. Belg.*, 1875-1876, 1886.

CHAPITRE XII

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DISSOLUTION

Principe. — Lorsqu'on utilise comme pôle de pile un alliage, on obtient un certain potentiel; si l'on considère les alliages de deux métaux, cette force électromotrice varie avec le pourcentage de métaux de l'alliage. Si l'on trace cette courbe de variation du potentiel en fonction de la composition, l'allure de cette courbe donnera des indications extrêmement précises sur la constitution des alliages considérés.

En effet, on doit, avec M. le professeur Ostwald, distinguer les cas suivants :

1° Lorsque les deux métaux se séparent à l'état pur et ne forment qu'un simple mélange mécanique, le potentiel est constant quel que soit l'alliage considéré et égal à celui du métal à potentiel le moins élevé;

2° Si les deux métaux se dissolvent l'un dans l'autre, le potentiel varie constamment avec la composition;

3° Quand une combinaison chimique a lieu, il y a, pour la composition correspondante, un changement subit de la force électromotrice; car chaque composé possède une force électromotrice qui lui est particulière et s'il se produit un certain nombre de combinaisons on devra noter pour chaque combinaison une variation brusque du potentiel.

Nous verrons cependant que la méthode n'est pas générale.

Méthodes. — Nous donnerons simplement le principe des méthodes utilisées pour la mesure de la force électromotrice de dissolution.

1° *Électromètre absolu de lord Kelvin.* — Le principe de cet appareil est le suivant : si l'on considère les deux plateaux d'un condensateur portés à des potentiels différents, il existe une pression électrostatique qui détermine une traction des plateaux l'un vers l'autre. Si dans l'un des plateaux on vient à découper un disque et qu'on le suspende à un fléau de balance, au lieu et place de l'un des plateaux, ce disque sera attiré vers l'autre plateau maintenu fixe, et cela, avec une force que l'on peut calculer. On équilibre cette force par un poids fixé dans l'autre plateau, de façon à ramener le disque dans le plan du plateau correspondant que l'on nomme anneau de garde.

La différence de potentiel sera donnée par la formule :

$$E = e\sqrt{\frac{8\pi p}{S}},$$

p étant le poids nécessaire à l'équilibre; S, la surface du disque; e, la distance qui sépare les deux plateaux.

Cet appareil présente le grave défaut de ne pas posséder une grande sensibilité.

2° *Électromètre à cadrans de lord Kelvin.* — Cet appareil donne seulement des quantités proportionnelles aux différences de potentiel à mesurer; mais on peut le graduer par comparaison avec un électromètre absolu et obtenir ainsi des valeurs absolues du potentiel.

Cet appareil est formé par un cylindre creux en cuivre découpé en quatre secteurs égaux et reliés deux à deux et diamétralement par un fil conducteur.

A l'intérieur du cylindre se trouve une espèce d'aiguille en aluminium, suspendue par un fil et maintenue à égale distance du fond. Supposons chaque paire de secteurs à un potentiel déterminé, mais différant pour chaque paire. L'aiguille étant

mise en communication avec une source à un nouveau potentiel, il s'en suivra une déviation que l'on peut calculer.

3° *Méthode de comparaison.* — On peut aussi employer la méthode dite du zéro, en opposant à la source dont on veut mesurer la force électromotrice une batterie de piles ou d'accumulateurs dont on connaît le potentiel.

Cette méthode n'est pas sans défaut; elle suppose, en effet, que la force électromotrice de la pile ou des accumulateurs est constante et parfaitement connue.

4° *Méthode calorimétrique.* — On peut enfin utiliser une méthode calorimétrique pour déterminer la force électromotrice des piles.

Le principe de cette méthode, plutôt délicate à mettre en pratique, est le suivant: si l'on considère un circuit déterminé comprenant la pile, il s'y fait un certain dégagement de chaleur que l'on peut mesurer par des méthodes calorimétriques.

Des expériences nombreuses, notamment celles de Fabre, ont démontré que la quantité de chaleur chimique de la pile est égale à la chaleur dégagée dans le circuit.

Or la loi de Joule donne l'égalité :

$$W = RI^2T.$$

R étant la résistance totale du circuit; I, l'intensité du courant qui traverse le circuit pendant le temps T. W est le nombre d'ergs (en exprimant toutes les autres valeurs en unités C. G. S.) correspondant à la chaleur dégagée.

Cette équation peut s'écrire, en tenant compte de la loi d'Ohm :

$$W = EIT.$$

On mesure W, I et T; on en déduit E.

On formera donc une pile dont l'un des pôles sera constitué par l'alliage considéré, et l'autre par l'un des métaux entrant dans l'alliage. On prendra pour électrolyte une solution d'un

sel dont les ions métalliques correspondent au métal à potentiel le plus élevé; c'est ainsi qu'a opéré M. Herschkowitch dans l'important travail qu'il a publié dans le *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, en 1898.

Comme l'a fait remarquer cet expérimentateur, il faut utiliser pour l'électrode un métal fondu peu de temps avant l'expérience. En effet, un métal qui vient de subir la fusion, possède toujours une force électromotrice plus élevée que lorsque la fusion date de plusieurs jours. Le potentiel varie donc avec le temps qui s'est écoulé depuis la fusion du métal. Des expériences très précises ont été faites à ce point de vue par M. Herschkowitch sur le cadmium. Le métal tend, en somme, vers un état stable et, jusqu'à ce qu'il y soit parvenu, son potentiel varie.

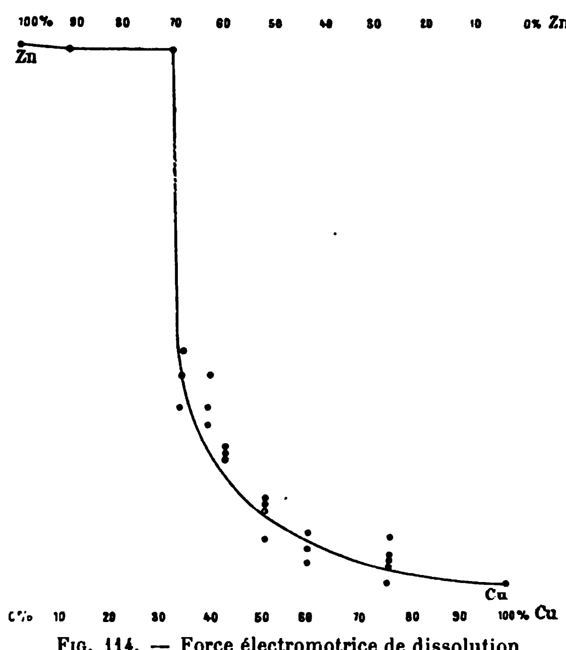


Fig. 114. — Force électromotrice de dissolution des alliages Cu-Zn.

Exemples. — Nous donnerons à titre d'exemple quelques-uns des résultats obtenus par Laurie et par M. Herschkowitch[1]. Laurie a étudié les alliages étain-cuivre.

Il a obtenu la courbe de la figure 115 qui montre une

1. M. Louguinine vient de faire une série de déterminations très précises que nous résumerons dans le second volume.

variation brusque de la force électromotrice pour la composition correspondant justement au composé $SnCu^3$.

Cette combinaison a d'ailleurs été mise en évidence par d'autres méthodes. Le même expérimentateur a mis en évidence les combinaisons Zn^2Cu et SnAu.

D'autre part, M. Herschkowitch a étudié d'une façon très précise les alliages cadmium-zinc; zinc-étain; zinc-cuivre; zinc-bismuth; zinc-argent; zinc-antimoine; étain-cuivre; étain-argent; cuivre-argent; cuivre-antimoine; bismuth-antimoine; or-argent; aluminium-étain. Les résultats obtenus avec les alliages zinc-cuivre sont donnés dans la figure 114. Ces alliages

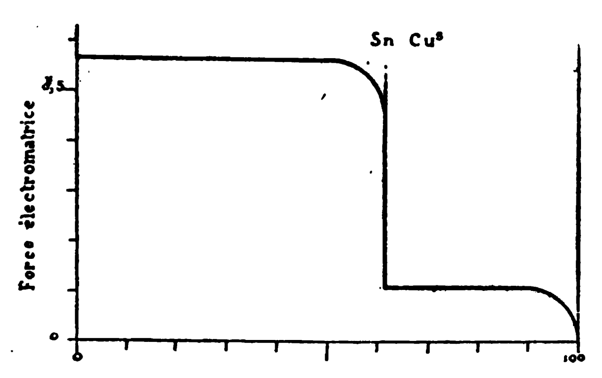


Fig. 115. — Force électromotrice de dissolution des alliages Sn-Cu.

ont été étudiés comparativement au zinc en solution normale de sulfate de zinc.

On voit que, dès que la composition a dépassé la composition Zn^2Cu, il se produit une chute énorme dans la valeur de la force électromotrice. On peut donc affirmer l'existence de la combinaison Zn^2Cu. M. Herschkowitch fait remarquer que, si l'on a, à partir de cette composition, des valeurs assez variables du potentiel, cela doit tenir à ce que, tout le zinc étant entré en combinaison, l'électrolyte qui est constitué par du sulfate de zinc ne convient plus pour la mesure. En effet, cet électrolyte ne renferme plus les ions de l'électrode correspondante.

Il faut donc admettre que cette méthode ne permet de mettre en vue qu'une seule combinaison.

Les conclusions générales de la méthode de M. Herschkowitch sont les suivantes :

1° Les recherches effectuées confirment l'existence de solutions solides ;

2° Les études faites ont prouvé l'existence des combinaisons Zn^2Cu, $ZnSb^2$, Zn^4Ag, $SnAg^4$ et $SnCu^3$;

3° L'expérimentateur n'a pas trouvé de métaux pouvant se mélanger en toutes proportions.

Laurie avait déjà établi que l'étude de la force électromotrice de dissolution permet de diviser les alliages en trois catégories :

1° Alliages à force électromotrice constante.

2° Alliages à force électromotrice variant d'une façon continue.

3° Alliages à force électromotrice variant brusquement.

Pour ces derniers, comme nous l'avons dit, la variation brusque correspond toujours à une combinaison définie.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XII

Herschkowitch, *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, t. XXVII, p. 123, 1898.
Houllevigue, *Annales de Physique et de Chimie*, VII, 2351.
Laurie, *Journal Chemical Society*, CCCII, 104 ; CCCXXV, 477 ; LXVI, 1031 ; *Philosophical Magazine*, V, 33,94.
Nernst, *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, 22,539.
Ostwald, *Traité de Chimie générale*, XXII, p. 289.
Sheperd, *Physik. Chem.*, 7, 15, 1903.
Spring et Romanoff, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XIII, p. 29.
Vant'Hoff, *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, V, p. 322.

CHAPITRE XIII

ÉTUDE CHIMIQUE DES ALLIAGES

Principe. — Si l'on considère des alliages de deux métaux susceptibles de donner naissance à une ou plusieurs combinaisons, on peut songer à isoler ces différentes combinaisons, car elles sont généralement plus difficiles à attaquer que celui des métaux constituants le plus facile à attaquer.

Comme l'a fait remarquer M. H. Le Chatelier[1] : « Les méthodes chimiques auraient pu être appliquées les premières à l'étude de la constitution chimique des alliages ; en fait, ce sont les dernières que l'on ait songé à utiliser. »

Méthodes. — Il est fort difficile de donner des règles générales pour l'isolement des combinaisons. Les considérations ci-dessus énoncées doivent servir de guide. Cependant nous pensons devoir indiquer quelques méthodes qui se rapprochent de celle qui nous occupe actuellement et qui permet souvent d'atteindre le but voulu.

On sait que plus la vitesse de refroidissement d'un alliage est lente, plus il a tendance à cristalliser en gros grains ; parfois il arrive qu'il se forme ainsi de véritables individus cristallins que l'on peut isoler de la masse et qui, ayant subi des lavages appropriés, correspondent à des combinaisons.

1. *Contribution à l'étude des alliages*, p. 457.

Le four électrique qui met en jeu une chaleur considérable a permis d'isoler de nombreux corps définis, surtout des carbures, des siliciures, etc.

Enfin, l'aluminothermie nous a donné des résultats très intéressants avec les alliages d'aluminium. Qu'on nous permette de dire quelques mots de cette méthode si moderne et si ingénieuse, due au Dr Hans Goldschmidt.

Le principe sur lequel elle repose réside essentiellement dans la réduction des oxydes métalliques par l'aluminium.

Si l'on considère les chaleurs de combustion des divers corps simples, en rapportant cette quantité de chaleur au poids de l'oxyde contenant 16 grammes d'oxygène, on voit que la chaleur de formation de l'alumine (131,2) est bien supérieure à celle des autres oxydes

$$Mn = 90{,}0; \quad Fe^2O^3 = 65{,}9; \quad 1/2SiO^2 = 90{,}9; \quad Cu^2O = 43\ 8,$$

les oxydes de magnésium, lithium, calcium et strontium étant exceptés. Donc, d'après le principe du travail maximum, l'aluminium devra réduire les oxydes des métaux dont la chaleur de formation est inférieure à celle de l'alumine, et cette réduction aura lieu avec une facilité d'autant plus grande que la différence entre les chaleurs de combinaison de l'aluminium et de l'autre métal en jeu, avec l'oxygène, sera plus grande.

La découverte du Dr Goldschmidt a porté sur la manière dont on produit la réaction; cette méthode permet de rendre l'opération en quelque sorte continue et d'utiliser la chaleur dégagée au commencement de la réaction pour produire cette réaction elle-même, M. Goldschmidt a montré que, si l'on mélange à un oxyde, tel celui de fer, à de l'aluminium en grains ou en poudre en proportions convenables et si l'on arrive à amorcer la réaction en un point de la masse, elle se propage rapidement. Pour amorcer l'opération, on se sert d'un mélange de poudre d'aluminium et de bioxyde de baryum, que l'on enflamme au moyen d'une allumette-tison.

Nous ne pouvons entrer ici dans le détail d'une opération

industrielle, ni des résultats intéressants que donne ce procédé. Nous nous contenterons d'ajouter qu'en faisant la réduction des oxydes de fer, manganèse, chrome, nickel, cobalt, uranium, tungstène, molybdène, cuivre, etc., par de l'aluminium en plus ou moins grand excès, nous avons obtenu des culots métalliques superbement cristallisés, qu'il suffisait généralement de laver à la potasse ou à l'acide acétique pour avoir une combinaison.

Nous aurons d'ailleurs à revenir avec quelques détails sur les résultats que nous avons ainsi obtenus, à propos de l'étude détaillée des alliages d'aluminium.

Exemples. — Nous donnerons à titre d'exemples les travaux qui ont été faits par cette voie sur la constitution des aciers et qui ont permis de définir les différents états du carbone.

Carbone. — On sait que l'on a pu isoler des aciers au carbone recuits ou bruts de forge, un carbure de fer qui paraît bien correspondre à la formule Fe^3C. Ce carbure a été, en quelque sorte, soupçonné par Carron, puis isolé par Muller, sir Abel, Osmond et Werth, Arnold et Read, Milius Forster et Schone, et enfin par Moissan.

C'est ce carbure de fer Fe^3C qui a reçu de M. Howe le nom de *cémentite*. Différents métallurgistes ont donné au carbone qui se trouve sous cet état divers autres noms : Ledebur l'a appelé carbone du carbure normal; Osmond et Werth, carbone de recuit; et enfin Caron, carbone de cémentation, pour rappeler qu'il se trouve en abondance dans les aciers cémentés.

Si l'on vient à attaquer par des aciers étendus les aciers trempés, c'est-à-dire des aciers qui ont été portés à une température assez élevée (aux environs de 800° à 850°) et refroidis brusquement dans l'eau froide, on n'obtient plus de carbure de fer.

Le carbone se trouve sous un état particulier, certainement différent de celui dans lequel il existe dans les aciers recuits ou bruts de forge et que l'on nomme *carbone de trempe*. Il paraît être en solution solide dans le fer ou, ce que l'on ne

saurait préciser, à l'état de combinaison dissoute dans le fer. De toute façon, il faut admettre que la dissolution du carbone ou du carbure dans le fer est attaquable par les acides étendus.

De plus, dans les fontes et dans un certain nombre de produits sidérurgiques, on rencontre du *graphite*, qui est facile à caractériser; il est, en effet, inattaquable aux acides, même concentrés, et il se trouve complètement libre. Ce graphite peut exister à l'état de *graphite cristallisé* ou de *graphite amorphe*. Ce dernier, que l'on obtient plus particulièrement dans certains recuits, est souvent dénommé carbone graphitique ou même carbone de recuit. Il ne faut pas le confondre avec le carbone de carbure qui a reçu la même dénomination de la part de MM. Osmond et Werth. Ces confusions ne peuvent guère avoir lieu maintenant, car les noms de cémentite et de perlite ont triomphé, grâce à la micrographie.

En résumé, l'étude purement chimique des produits sidérurgiques a permis de caractériser les trois états suivants du carbone :

1° Le carbone de carbure formant avec le fer une combinaison définie, la cémentite Fe^3C, laquelle est attaquée par les acides concentrés, mais est insoluble dans les acides dilués et froids;

2° Le carbone de trempe, lequel est en solution dans le fer soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison. Les acides azotique et chlorhydrique le transforment en hydrocarbures gazeux; l'acide azotique le sépare sous forme d'un dépôt noir, qui, d'ailleurs, se dissout rapidement et colore la liqueur en brun;

3° Le graphite, ou carbone libre, qui est inattaquable aux acides même concentrés, mais qui peut être soit cristallisé, soit amorphe.

Dans le premier cas, on l'appelle plus généralement graphite; dans le second, plus souvent carbone graphitique. D'autres études ont été faites, très nombreuses, d'ailleurs, pour définir les états sous lesquels se trouvent les produits autres que le fer et le carbone dans les produits sidérurgiques; nous

résumerons rapidement ce qui touche aux principaux de ces éléments.

Silicium. — Le silicium se trouve sous des états divers ; on a pu isoler des ferro-siliciums industriels les trois combinaisons Fe^2Si, $FeSi$, $FeSi^2$.

Ceci découle des travaux de MM. Carnot et Goutal, Lebeau, Frémy, Hahn, Moissan, etc.

De plus, on a pu isoler des siliciures doubles de fer et de manganèse qui correspondent sensiblement à la formule M^3Si, M exprimant la somme fer + manganèse, et un siliciure de manganèse MnSi.

En étudiant les aciers au silicium renfermant de 0 à 30 0/0 de silicium, nous avons bien retrouvé le composé FeSi ; mais nous n'avons pas rencontré le composé Fe^2Si, trouvé dans les ferro-siliciums contenant aux environs de 12 0/0 de silicium ; quelques échantillons ont cependant présenté cette combinaison, mais en très petites quantités (de 0,5 à 0,7 0/0). Les aciers au silicium ne paraissent donc pas contenir toujours le silicium sous le même état que les ferro-siliciums industriels à même dose de silicium.

Manganèse. — Le manganèse présente une affinité toute spéciale pour le silicium (nous venons de l'indiquer) et pour le soufre (comme nous le montrons plus loin) ; il peut donc se trouver entièrement à l'état de MnSi ou de MnS.

Quand il est en proportions assez importantes, il forme des carbures doubles plus ou moins complexes ; on en a isolé un grand nombre. Mais ces recherches sont très délicates, et l'analyse chimique conduit souvent à affirmer l'existence d'un produit qui peut très bien ne pas être.

Les produits sidérurgiques à haute teneur en manganèse ne semblent pas contenir le carbure de manganèse Mn^3C, découvert en 1875 par MM. Troost et Hautefeuille. MM. Carnot et Goutal admettent l'existence des carbures doubles suivants :

$Fe^3C,4Mn^3C$, pour les alliages renfermant plus de 74 0/0 de manganèse ; $Fe^3C,2Mn^3C$, pour les produits contenant de 60 à 74 0/0 de manganèse ; $2Fe^3C,Mn^3C$, pour ceux renfermant

de 30 à 60 0/0 de manganèse ; $4Fe^3C, Mn^3C$, pour les alliages contenant moins de 18 0/0 de manganèse. Behrens avait isolé d'un acier à 0,55 0/0 de carbone et 1,73 0/0 de manganèse une combinaison de formule : $Fe^7Mn^2C^3$. Comme le font remarquer MM. Carnot et Goutal, cette formule n'est pas éloignée de celle qu'ils ont été conduits à adopter, soit $4Fe^3C$, Mn^3C.

Phosphore. — M. Stead a publié, en 1900, dans l'*Engineering*, un travail de la plus haute importance sur les états du phosphore dans les produits sidérurgiques.

Nous en donnerons seulement les principales conclusions :

Les produits contenant moins de 1,70 0/0 de phosphore renferment le phosphore à l'état de phosphure de fer Fe^3P, qui se trouve dissous dans l'excès de fer.

La solution serait saturée à 1,70 0/0 de phosphore. Ce composé Fe^3P avait déjà été signalé par Léopold Schneider, Schrötter, Hvoslef et Percy, et retrouvé tout récemment par MM. Carnot et Goutal. Laissant plus loin ses investigations et examinant des alliages qu'il avait fait préparer spécialement, M. Stead trouva qu'entre 1,70 et 10,20 0/0 de phosphore, il y avait une quantité variable de la solution saturée de phosphure de fer Fe^3P à côté d'un mélange eutectique à 10, 20 0/0 de phosphore formé d'environ 61 0/0 de Fe^3P et de 39 0/0 de la solution saturée de Fe^3P.

Entre 10,20 et 15,58 0/0 de phosphore, on trouve un mélange de Fe^3P très bien cristallisé avec l'eutectique dont il a déjà été question.

Entre 15,58 et 21,68 0/0 de phosphore, il existe deux phosphures Fe^3P et Fe^2P. Le premier s'attaque à l'eau régale et il est attiré par l'aimant. Le second résiste bien aux acides et n'est pas magnétique.

Au delà de 22 0/0, M. Stead a trouvé le composé Fe^2P mélangé à d'autres phosphures.

Pour séparer le composé Fe^3P de sa solution, — exemple particulièrement intéressant à signaler, — M. Stead utilise l'acide azotique étendu, lequel ne dissout pas Fe^3P et attaque la solution.

En résumé, dans les produits sidérurgiques ordinaires, le phosphore est à l'état de phosphure de fer Fe^3P dissous dans le fer.

Soufre. — Le soufre se trouve dans les aciers et fontes à l'état de sulfure de manganèse, MnS. Ceci découle d'importants travaux de MM. Carnot et Goutal et de MM. Le Chatelier et Ziégler. Ces deux derniers savants, dans une étude extrêmement complète (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 30 septembre 1902), ont montré que le sulfure de manganèse fond à une température très élevée et possède une insolubilité remarquable dans le manganèse.

Dans ces conditions, le manganèse entraîne avec lui tout le soufre et l'isole ainsi du métal fondu.

Nous laissons de côté la question des métaux incorporés intentionnellement pour donner des propriétés spéciales aux aciers : nickel, chrome, tungstène, molybdène, titane, vanadium, silicium, aluminium. Les formes sous lesquelles ils existent dans les aciers ont été beaucoup moins étudiées. Il en sera, toutefois, question dans le second volume.

En terminant ce qui a trait à l'étude chimique des alliages, nous ne saurions trop faire remarquer avec quelles précautions on doit admettre les résultats qu'elle donne. C'est bien le cas de déclarer : qu'une expérience doit être répétée un grand nombre de fois, que son résultat soit négatif ou positif, avant d'en tirer une conclusion.

Encore ajouterons-nous que l'analyse chimique proprement dite doit être guidée par d'autres méthodes de recherches, notamment par la métallographie microscopique, qui constitue le plus sûr des guides dans le choix des réactifs à employer et dans la méthode à adopter.

Mais il faut bien reconnaître que la méthode chimique peut donner, dans de nombreux cas, et par elle seule, des renseignements précieux. Nous citerons deux exemples intéressants :

Un réactif chimique, attaquant aisément les métaux constituant un alliage, est sans action sensible sur cet alliage; on

doit conclure que les métaux peuvent être à l'état de combinaison [1].

C'est ainsi que la combinaison TuAl est insoluble dans l'eau régale, tandis que le tungstène et l'aluminium sont aisément attaqués par ce réactif.

L'inverse peut se produire, un réactif n'attaquant pas les métaux constituants agit sur leur alliage. On est conduit à la même déduction. C'est ainsi que l'eau n'est pas décomposée à la température ordinaire, du moins sensiblement, par l'aluminium et l'antimoine, et cependant la combinaison SbAl que nous avons isolée la décompose rapidement.

La méthode chimique permet donc très souvent d'éclairer le problème de la constitution des alliages. Mais elle doit toujours être guidée par d'autres méthodes, notamment par l'observation micrographique.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XIII

Behrens et van Linge, *Recueil des Travaux chimiques de Pays-Bas*, 1894.

Carnot et Goutal, *Annales des Mines*, octobre 1900; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 2 mai 1898, 19 juillet 1897, 9 juillet 1900, 23 janvier 1899, 2 mai 1898. Contribution à l'étude des alliages. Société d'Encouragement.

H. Sainte-Claire, Deville.

Guillet, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, août 1902; — *Contribution à l'étude des alliages d'aluminium* (thèse de doctorat); — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1901, 1er semestre, p. 1112 et 1320; 2e semestre, p. 291, 684 et 935; 1902, 1er semestre, p. 236; — *Génie civil*, 1902, tome XLI.

Hahn, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXIX, p. 57.

Le Chatelier, *Revue générale des Sciences*, 30 juin 1895; — Société d'Encouragement : *Contribution à l'étude des alliages*, 1901.

Lebeau, *Comptes Rendus*, 10 avril 1899, 8 octobre 1900.

Moissan, *Comptes Rendus*, CXXI, p. 621.

Schneider (Léopold), *Erster Zeitschrift fur Berg- und Huttenwesen*, p. 735, 1880.

Stead, *Engineering*, 19 octobre 1900.

1. On ne peut être certain d'être en présence d'une combinaison, car on ne connait rien encore de précis sur les solutions qui peuvent très bien jouir des mêmes propriétés que les combinaisons, du moins au point de vue chimique.

CHAPITRE XIV

CHALEUR DE FORMATION

Principe. — Bien que la méthode d'études des alliages basée sur la chaleur de formation ait été beaucoup moins utilisée pour des raisons que nous indiquons plus loin, nous tenons à en donner ici le principe et à citer quelques-uns des résultats déjà obtenus.

Si l'on peut déterminer d'une façon précise la chaleur de formation des alliages et si l'on trace la courbe de ces chaleurs de formation en fonction du pourcentage d'un des métaux introduits, on notera parfois des maxima ou des minima qui prouveront l'existence de combinaisons. Malheureusement la chaleur de formation des alliages est extrêmement faible, et il est, comme nous le verrons, fort difficile de les déterminer avec une précision suffisante.

Méthodes. — Il nous serait fort difficile, étant donné le cadre que nous nous sommes assigné, de décrire ici les méthodes et appareils employés pour les déterminations calorimétriques. Nous renverrons aux traités spéciaux et plus particulièrement aux ouvrages de M. Berthelot. Nous tenons cependant à indiquer très sommairement le principe des deux façons d'opérer que l'on peut employer.

La première, qui est la méthode directe, consiste à porter les deux ou plusieurs métaux qui doivent entrer dans l'alliage

à l'état liquide et à une même température constante et à les mélanger. On note une variation de température du mélange, et l'on peut déduire la chaleur dégagée, en connaissant les chaleurs spécifiques des métaux.

Est-il utile de faire remarquer toutes les difficultés pratiques d'une telle méthode ? Il est fort délicat de mesurer d'une façon très précise des températures élevées ; il est non moins difficile de maintenir les températures de deux bains identiques et constantes, jusqu'au moment où l'on effectue le mélange. Et encore ne parlons-nous que pour mémoire des difficultés qui peuvent survenir avec le récipient calorimétrique.

La seconde méthode, laquelle est indirecte, consiste essentiellement à amener les métaux séparés d'une part, l'alliage d'autre part à un même état parfaitement défini et le même dans les deux cas. On mesure les chaleurs dégagées ; la différence qui existe entre la somme des quantités de chaleur dégagée par les métaux séparés et celle donnée par l'alliage correspond à la chaleur de formation de l'alliage.

La façon la plus simple d'opérer est évidemment de chercher à amener les métaux sous forme de sels. Mais on se trouve en présence de difficultés expérimentales qui, sans être insurmontables, nuisent considérablement à la certitude du résultat, comme le fait remarquer M. Herschkowitch.

C'est ainsi qu'Andrews a bien réussi à mesurer les dégagements de chaleur des bromures par voie directe, en plaçant le métal pulvérisé dans une éprouvette dont le fond était garni de petites boules de verre renfermant du brome. Au moment voulu, on brise les boules mettant ainsi en train les réactions. Mais il n'y a qu'une partie du métal qui se convertit en bromure; en effet, il se forme souvent une couche de bromure qui protège le reste de l'alliage. De plus, le brome peut se porter plus volontiers sur certaines parties de l'alliage. Il est vrai que l'on peut éviter la couche protectrice de bromure par l'emploi d'eau de brome (et non de brome) mais alors la réaction est extrêmement lente.

M. Herschkowitch a employé dans un important travail la

méthode suivante : il utilise une solution concentrée de brome dans le bromure de potassium, on obtient ainsi une réaction assez rapide et, d'autre part, on évite de diminuer rapidement la concentration de la solution, ce qui arrive toujours avec l'eau de brome.

Exemples. — Person semble être le premier qui se soit préoccupé de l'application de la chaleur de formation des alliages, mais les résultats de ses expériences ne sont que qua-

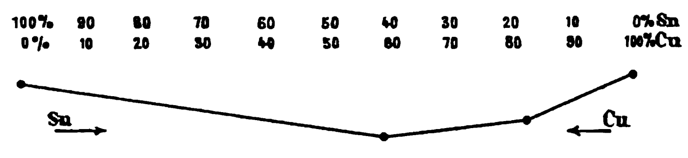


Fig. 116. — Chaleur de formation des alliages Cu-Sn. Travaux de M. Herschkowitch.

litatifs. En effet, en plongeant un thermomètre dans un bain de plomb auquel on ajoute du bismuth préalablement porté à la même température, il a reconnu que le thermomètre montait. M. Berthelot a montré que la quantité de chaleur dégagée dans la formation des amalgames est considérable. MM. Galt et Baker ont étudié la chaleur de formation du laiton. Tayler a obtenu des chiffres très faibles pour les alliages plomb-étain, plomb-zinc, étain-zinc, plomb-bismuth. MM. Louguinine et Shukaref étudièrent plus spécialement les alliages aluminium-zinc et obtinrent des nombres très faibles.

M. Herschkowitch étudia par la méthode que nous avons indiquée les alliages cuivre-zinc; cadmium-zinc; zinc-étain; cuivre-étain. Nous reproduisons les courbes[1] (*fig.* 116 et 117) ayant trait aux alliages cuivre-zinc et cuivre-étain. On voit que l'on obtient, pour les alliages cuivre-zinc un maximum correspondant nettement à la composition Zn^2Cu et pour les

1. L'échelle des calories (axe des *y*) n'est pas indiquée dans le mémoire de M. Herschkowitch. Les valeurs de dégagements de chaleur sont données dans des tableaux qui ne sauraient trouver place ici.

alliages cuivre-étain un minimum correspondant à la formule Cu^3Sn.

M. Herschkowitch conclut de ses expériences que la chaleur de formation des alliages est tantôt positive, tantôt négative, même dans le cas où l'on doit admettre une combinaison chimique.

De plus, la méthode d'attaque par le brome préalablement dissous dans le bromure de potassium n'est pas générale : le plomb, le bismuth et l'antimoine, par exemple, ne se dissolvent pas assez rapidement dans ce réactif.

M. Osmond a étudié également par voie thermochimique les

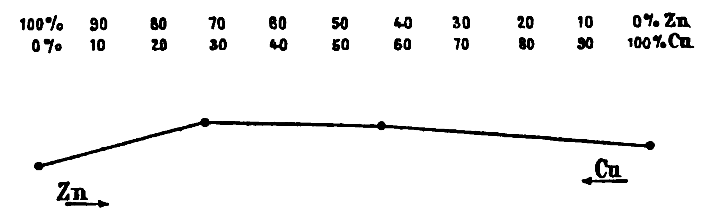


Fig. 117. — Chaleur de formation des alliages Cu Zn. Travaux de M. Herschkowith.

alliages aluminium-fer et silicium-fer et a pu arriver à des conclusions intéressantes.

MM. Troost et Hautefeuille avaient déjà étudié les alliages fer-silicium renfermant de 3,5 à 14 0/0 de silicium et de 0,4 à 0,6 0/0 de carbone. Ils avaient montré que le silicium, lorsqu'il est en faibles proportions se dissout dans le fer avec absorption de chaleur. Pour arriver à ces résultats, ils avaient dissous les alliages dans le bichlorure de mercure.

M. Osmond a continué cette étude en effectuant la dissolution dans une solution saturée de chlorure double d'ammonium et de cuivre et a démontré que, pour un certain pourcentage de silicium la solution de ce produit dans le fer se fait avec dégagement de chaleur. Pour des alliages contenant 2,100 et 4,100 0/0 de silicium et environ 0,200 0/0 de carbone, M. Osmond a trouvé une absorption de chaleur. Il y a eu, au

contraire, dégagement de chaleur avec un alliage à 0, 150/0 de carbone et 7,340 0/0 de silicium. Enfin, un ferro-silicium du commerce (C = 2,08 ; Si = 11,72) n'a pu être dissous entièrement dans le chlorure de cuivre ammoniacal. Nous parlerons à nouveau de ce produit insoluble, lorsque, dans le deuxième volume, nous traiterons des aciers au silicium.

Avec les alliages fer-aluminium, M. Osmond a trouvé que la différence entre les quantités de chaleur trouvées et calculées reste toujours faible et est partout de même signe. Il y a toujours absorption de chaleur. M. Osmond ajoute :

« L'aluminium, dans les conditions où l'emploie la métallurgie du fer, se dissout dans le fer fondu avec absorption de chaleur. Si donc, comme l'affirment les praticiens, on observe en réalité le phénomène inverse, le dégagement de chaleur constaté ne peut être attribué à une combinaison exothermique de l'aluminium avec le fer, mais seulement à la réduction par l'aluminium de l'oxyde de fer dissous et probablement à une modification allotropique du fer. La modification qui se produit normalement vers 850°, pendant le refroidissement du fer, ne se retrouve plus, en effet, en présence d'une proportion suffisante d'aluminium et a dû, par conséquent, avoir lieu au moment de l'addition. »

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XIV

Baker, *Phil. Transaction*, 196, 529.
Berthelot, *Annales*, 1879, 433.
Coupbell et Thompson, *Ann. Chem. Soc.*, 18, 19, 20, 22.
Galt, *Société de Physique de Londres*, mai, 1900.
Herschkowitch, *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, t. XXVII, p. 123, 1898.
Louguinine et Schukareff, *Archives des Sciences Générales*, 13, 1902.
Osmond, *Comptes Rendus*, 1885, 12 octobre 1891.
Ostwald, *Manuel des mesures physico-chimiques; — Traité de Chimie générale.*
Person, *Poggendorf Annalen*, LXXVII, p. 586.
Tayler, *Phil. Mag.*, 50, 37.
Troost et Hautefeuille, *Comptes Rendus*, t. LXXXI, p. 264.

CHAPITRE XV

APPLICATIONS DE LA LOI DES PHASES

Nous avons vu (chap. 1er) que la loi des phases de M. Gibbs peut s'énoncer ainsi :

Le degré de liberté ou la variance d'un système, c'est-à-dire le nombre des variations indépendantes que l'on peut lui faire subir est représenté par :

$$V = c + p - \varphi.$$

V est la variance, c est le nombre des composés indépendants du système considéré, p le nombre des actions physiques, φ le nombre des phases.

Si, dans un tel système, on ne fait varier que la température, ce qui arrive dans la fusion des alliages, on a :

$$p = 1.$$

Donc :

$$V = c + 1 - \varphi.$$

Lorsque le nombre des phases est égal au nombre des composés indépendants, on a :

$$V = 1.$$

On se trouve en présence d'un système univariant.

Or l'état stable d'un mélange solide correspond à un système univariant.

C'est bien la loi que nous avons énoncée dans le premier chapitre en disant qu'un système univariant est en équilibre à une température déterminée pour une pression connue. Ici nous sommes à la pression atmosphérique.

M. Henry Le Chatelier a étudié spécialement à ce point de vue les alliages fer-carbone (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 8 janvier 1900). Nous avons deux constituants, le fer et le carbone. Pour que nous nous trouvions en présence d'un état stable, il faut avoir deux phases qui pourront être formées soit par les constituants eux-mêmes, soit par des combinaisons de ces corps. M. H. Le Chatelier suit le mélange depuis son état fondu jusqu'à la température ordinaire.

1° *Fonte liquide :* une phase, le système est alors divariant (en effet, on a : $V = 2 + 1 - 1 = 2$); la composition du liquide est indépendante de la température.

2° *Fonte liquide et graphite :* deux phases, système monovariant. La composition du liquide est absolument déterminée pour chaque température ; c'est une solution saturée.

3° *Fonte liquide, graphite, solution solide de carbone :* trois phases, système invariant. Pour une pression déterminée, il n'y a qu'une température pour laquelle un tel système peut être en équilibre, et alors la composition des phases est parfaitement déterminée. La température est 1150° environ; la fonte est à 3 0/0 de carbone; la solution solide contient 1,5 0/0 de carbone.

4° *Graphite, solution solide de carbone :* deux phases, système univariant. La composition de la solution solide est entièrement déterminée pour chaque température ; ce peut être de l'austenite, de la martensite ou de la troostite. C'est toujours une solution saturée.

5° *Graphite, solution solide de carbone, fer pur :* trois phases, système invariant ; l'équilibre d'un tel système ne peut exister que pour une température (700° environ) et pour une composi-

tion déterminées de la solution solide de carbone (0,5 0/0 de carbone environ).

6° *Graphite et fer pur :* deux phases, système monovariant ; la température varie, sans modifier l'état du système.

Mais, comme le fait remarquer M. H. Le Chatelier (*loc. cit.*), la fonte est généralement refroidie assez rapidement, et elle est constituée de fer, graphite et cémentite. Nous avons donc trois phases ; nous sommes donc en présence d'un état instable ; en effet, un recuit fait disparaître la cémentite. Et M. Le Chatelier ajoute :

« Les deux principales causes qui donnent naissance à ces systèmes instables sont d'abord les refroidissements trop rapides, comme dans le cas de la fonte ; et en second lieu la consolidation successive des différents éléments cristallisés en couches concentriques qui amènent l'isolement complet de certaines parties.

« C'est ainsi que, dans les alliages de cuivre et de cadmium, on observe souvent trois phases : le cuivre, le cadmium et une combinaison de ces deux métaux. Le cuivre, qui s'est déposé en premier, ne subsiste que parce qu'il est enveloppé par la combinaison définie et ainsi isolé du cadmium avec lequel il aurait dû finalement se combiner.

« Une particularité importante de ces alliages instables est de présenter une constitution et, par suite, des propriétés extrêmement variables avec les conditions de travail qui sont intervenues dans leur préparation. »

Comme second exemple d'application de la loi des phases, nous donnerons une partie du diagramme établi par Roozeboom qui, s'il est en certains points établi sur des bases un peu fragiles, peut, d'ores et déjà, sous certains rapports, servir de guide ; il sera, d'ailleurs, croyons-nous, complété d'ici peu par des expériences extrêmement précises.

Mais, ne pouvant reproduire ici le diagramme entier (se reporter au mémoire original : *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*), nous étudierons seulement ce qui se passe dans les aciers contenant moins de 0,850 de carbone à partir de leur solidification. Nous avons déjà

établi les grandes lignes de cette intéressante application de la loi des phases dans le chapitre III. Toutefois, il nous semble nécessaire d'y revenir ici en détails.

Commençons par considérer du fer pur. Nous savons que, d'après M. Osmond, le fer est susceptible d'exister sous trois états :

Au-dessus de la température de 860°, il est à l'état γ;

Entre 860 et 750°, il est à l'état β;

Et au-dessous de 750°, il est à l'état α.

Prenons deux axes de coordonnées; sur l'axe des x portons les teneurs en carbone et sur l'axe des y, les températures. Si nous considérons du fer pur (axe des y), nous devons y noter ces deux points intéressants : 860° B et 750° A. Au-dessus de B (860°), le fer sera à l'état γ; entre A (750°) et B, à l'état β; et au-dessous à l'état α.

Voyons maintenant ce que deviennent ces points lorsque nous ajoutons au fer un peu de carbone, 0,150 par exemple.

Reportons-nous aux courbes de refroidissement; on sait que l'addition de 0,150 0/0 de carbone a pour effet d'abaisser la température de transformation du fer β en fer γ; la température de transformation du fer β en fer α est la même que dans le fer pur. Considérons l'alliage à 0,150 de carbone à partir de son point de solidification; soit b le point de transformation du fer β en fer γ, lequel est un peu au-dessous de B, tant que la température sera supérieure à b on aura les cristaux mixtes: fer γ et carbone.

Mais qu'arrivera-t-il lorsqu'on atteindra la température b?

Le fer γ se transforme en fer β, or le fer β ne dissout pas le carbone.

Donc, il va, de la solution carbone-fer γ, se séparer du fer β et, partant, la solution carbone-fer γ va s'enrichir en carbone. La température continuant à s'abaisser, le fer β va se séparer graduellement, et cela tant que la température sera comprise entre les points b et a, le point a étant, pour l'alliage à 0,100 0/0 de carbone, le point de transformation du fer β en fer γ.

M. Roozeboom a supposé que la ligne figurative donnant les

points de tranformation du fer β en fer γ, en fonction de la teneur en carbone, était une ligne droite. On sait que ce point de transformation (A_3 de la notation de M. Osmond) disparaît ou, du moins, n'est plus isolé lorsque la teneur en carbone atteint 0,350 0/0, et jusque-là le point de transformation du fer β en fer γ (A_2 de M. Osmond) se maintient constant, quelle que soit la température. En élevant par le point 0,350 0/0 carbone une verticale qui coupe l'horizontale menée par le point A en C, on détermine la ligne droite BC, lieu des points de transformation A_3; AC est le lieu des points de transformation A_2.

Revenons à l'alliage 0,100 de carbone et demandons-nous quelle sera sa constitution au moment où la température sera intermédiaire à celles des points *b* et *a*. Supposons que son état intermédiaire soit représenté par le point *d*. Nous avons à ce moment-là du fer β et des cristaux mixtes dont la teneur en carbone correspondra au point figuratif *e* et la proportion de fer β et de cristaux mixtes sera dans le rapport de *de* à *df*, les points *e* et *f* étant obtenus par la rencontre de l'horizontale *d* avec la droite BC et l'axe *oy*.

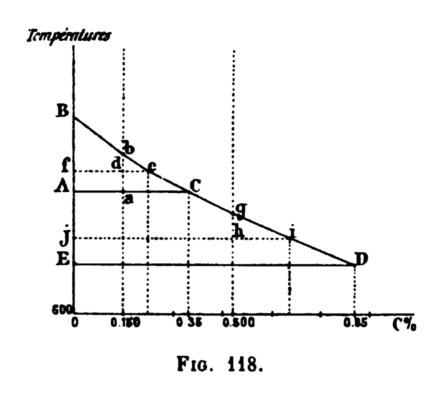


Fig. 118.

Si l'on arrive à l'horizontale AC, c'est-à-dire à la température de 750°, les cristaux mixtes renfermeront 0,350 de carbone et la proportion de ces cristaux mixtes sera de $\frac{0,100}{0,350} = \frac{2}{7}$ pour $\frac{0,250}{0,350} = \frac{5}{7}$ de fer β.

Plus la teneur en carbone se rapproche de 0,350, plus faible est la proportion de fer β qui se sépare. A 750°, tout le fer β qui existe se transforme en fer α; en effet, si le fer β ne dis-

sout pas le carbone, sa température de transformation ne peut être influencée par la teneur en carbone de l'acier.

Supposons que la température continue à s'abaisser; que va-t-il se passer?

Les cristaux mixtes de fer γ et de carbone vont déposer du fer α et, par conséquent, iront en s'enrichissant en carbone. Lorsque la température atteint 690° (nous sommes ici au refroidissement), les cristaux mixtes se transforment en carbure de fer; nous sommes en effet au point de recalescence. Les cristaux mixtes ont à ce moment-là une teneur en carbone de 0,850 0/0.

En résumé, un acier contenant moins de 0,350 de carbone est formé de cristaux mixtes fer γ-carbone, quand la température est comprise entre le point de solidification et le point de transformation A_3; il est formé de fer β et de cristaux mixtes fer γ-carbone entre les points de transformation A_3 et A_2, cette composition étant variable avec la température; il est formé de fer α et de cristaux mixtes, quand la température est comprise entre les points de transformation A_2 et A_1. Ici encore la composition est variable avec la température. Au-dessous de A_1, l'acier est formé de fer α et de carbure de fer.

Examinons maintenant un acier contenant plus de 0,350 0/0 de carbone, en renfermant par exemple 0,500 0/0. On sait que la courbe de refroidissement indique deux points de transformation A_3A_2 réunis et A_1, dès que la teneur en carbone est supérieure à 0,350 0/0 de carbone; et que le point double A_3A_2 s'abaisse lorsque la teneur en carbone augmente. D'après la courbe de refroidissement, on passe donc directement du fer γ au fer α.

Soit g le point A_3A_2 pour l'acier à 0,500 0/0 de carbone. Tant que la température sera supérieure à g, on aura des cristaux mixtes fer γ et carbone. Quand la température atteindra la valeur qu'elle a en g, on aura production de fer α, et alors les cristaux mixtes iront en s'enrichissant en carbone, au fur et à mesure que la température s'abaissera au-dessous du point g.

Pour une valeur h on aura des cristaux mixtes contenant

i 0/0 de carbone et du fer α dans le rapport de $\frac{ih}{hj}$. Quand on arrivera à la température de 690° (point de recalescence), on aura des cristaux mixtes renfermant 0,850 de carbone. En effet, pour cette teneur on n'a plus qu'un seul point de transformation. La courbe CD est le lieu des points de transformation A_3A_2. Quant au phénomène de la recalescence qui a toujours lieu à la même température, il est représenté par l'horizontale DE.

Donc, pour les aciers renfermant plus de 0,350 0/0 de carbone, tant que la température est supérieure au point de transformation double A_3A_2, on a des cristaux mixtes fer γ-carbone; quand on se trouve entre ce point et le point A_1, on a du fer α et des cristaux mixtes fer γ-carbone de composition variable avec la température. Au-dessous de A_1, on a du fer α et du carbure de fer.

On voit, par les exemples que nous avons cités, comment peut servir l'étude des phases que donnent les alliages. Nous en étudierons dans le second volume un exemple non moins intéressant que celui des aciers; c'est à l'important travail que viennent de publier MM. Heycock et Neville sur les alliages cuivre-étain que nous faisons allusion.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XV

Jüptner von Jonstorff, *Stahl und Eisen*, 1898.

Le Chatelier, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, novembre 1900; — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 8 janvier 1900; — *Revue générale des Sciences*, 15 janvier 1897.

Osmond, *Annales des Mines*, janvier 1900; — *Bulletin de la Société d'Encouragement*, novembre 1900; — *Conférence au Congrès des méthodes d'essais*, Stockholm, 1897.

Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, février 1897, février 1899.

Roozeboom, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, novembre 1900; — *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, 1899 et 1900.

Sauveur, *Trans. American Inst. Min. Eng.*, t. XXVII, p. 884.

Stansfield, *Journal Inst. Mech. Eng.*, GLXIX, 1899.

Société d'Encouragement : *Contribution à l'étude des alliages*.

CHAPITRE XVI

CONCLUSIONS

Nous avons vu que les différents cas pouvant se présenter lorsqu'on fond ensemble deux ou plusieurs métaux sont les suivants :

1° Les métaux ne se mélangent pas ;

2° Les métaux se mélangent mécaniquement ;

3° Les métaux se dissolvent les uns dans les autres ;

4° Les métaux se présentent sous des états allotropiques différents ;

5° Les métaux peuvent donner naissance à des combinaisons définies qui ne sont solubles ni dans les métaux constituant, ni dans une autre des combinaisons ;

6° Les métaux donnent naissance à une combinaison qui se dissout dans l'un des métaux constituant ou dans l'une des eombinaisons ;

7° Les métaux sont isomorphes et cristallisent ensemble.

Les méthodes que nous avons rapidement étudiées permettent justement de préciser la constitution des alliages.

De toutes ces méthodes, la métallographie microscopique est la plus rapide et la plus générale. Elle permet de *voir* les constituants et par conséquent de déterminer les variations de microstructure apportées par les traitements mécaniques, thermiques, chimiques. La métallographie n'est plus, à l'heure

actuelle, une science de laboratoire, elle constitue une méthode d'essais. Aussi son emploi se généralise-t-il de plus en plus dans les différentes industries qui utilisent les produits métallurgiques.

La méthode des courbes de fusibilité détermine les combinaisons et les eutectiques (maxima et minima de la courbe); elle n'est pas suffisamment précise pour permettre de mettre en vue *toutes* les combinaisons. Elle donne cependant des renseignements extrêmement précieux dans un grand nombre de cas.

Quant aux surfaces de fusibilité, elles demandent un tel nombre de déterminations, qu'elles sont presque impossibles à utiliser. Cette méthode, basée sur la détermination des points de fusibilité, n'est donc réellement pratique que pour les alliages binaires.

La détermination des courbes de refroidissement n'est intéressante que pour des métaux qui présentent des transformations pendant la variation de température. La variation de la position du ou des points de transformation avec le pourcentage des éléments donne des résultats de tout premier intérêt.

La méthode de la résistance électrique présente une généralité particulièrement précieuse; elle est de pratique facile, bien que la préparation des échantillons soit un peu longue. On sait que les maxima des courbes de résistance électrique correspondent aux combinaisons.

Les déterminations du pouvoir thermoélectrique, de la force électromotrice de dissolution, des chaleurs de formation et des chaleurs spécifiques, n'ont point été suffisamment étudiées pour que l'on puisse en bien montrer l'intérêt. Ce sont, en tous les cas, des méthodes délicates, extrêmement longues, et qui ne peuvent être utilisées comme méthodes d'essais.

L'examen magnétique des alliages ne trouve que des applications très restreintes, puisque le nombre des métaux magnétiques ne s'élève qu'à trois. La méthode des dilatations présente, au contraire, une généralité très intéressante, tant

au point de vue de la variation de constitution amenée par la composition qu'à celui du changement apporté par une élévation de température.

Les courbes des densités n'offrent qu'un intérêt relatif, étant données les variations qui peuvent survenir suivant la façon dont la prise d'échantillon est faite.

Quant aux essais mécaniques, ils ont dans l'industrie une importance telle qu'il nous semble absolument inutile de faire ressortir leur intérêt, même au point de vue de la détermination de la constitution des produits métallurgiques.

En résumé, certaines des méthodes décrites présentent, non seulement au point de vue technique, mais également au point de vue industriel, un intérêt de tout premier ordre et c'est par la comparaison des résultats qu'elles fournissent que l'on peut éclairer ce problème dont nul ne saurait nier l'immense importance : la constitution, et, partant, les propriétés des produits métallurgiques.

Dans le second volume, que nous consacrerons à la fabrication, aux propriétés et à l'utilisation des alliages métalliques, nous nous efforcerons de montrer quels sont les résultats déjà acquis et quel rôle important doivent jouer ces idées relativement nouvelles dans les industries qui fabriquent ou utilisent les alliages, c'est-à-dire dans l'*industrie*.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I

Notions préliminaires de Chimie-Physique. — Loi des phases

CHAPITRE II

Courbes et surfaces de fusibilité

CHAPITRE III

Courbes de refroidissement

PRINCIPES. — MÉTHODES

CHAPITRE IV

Métallographie microscopique

CHAPITRE V

Résistance électrique

CHAPITRE VI

Thermoélectricité

CHAPITRE VII

Magnétisme

CHAPITRE VIII

Dilatations

CHAPITRE IX

Propriétés mécaniques

CHAPITRE X

Densités

CHAPITRE XI

Chaleurs spécifiques

CHAPITRE XII

Force électromotrice de dissolution

CHAPITRE XIII

Étude chimique des alliages

CHAPITRE XIV

Chaleurs de formation

CHAPITRE XV

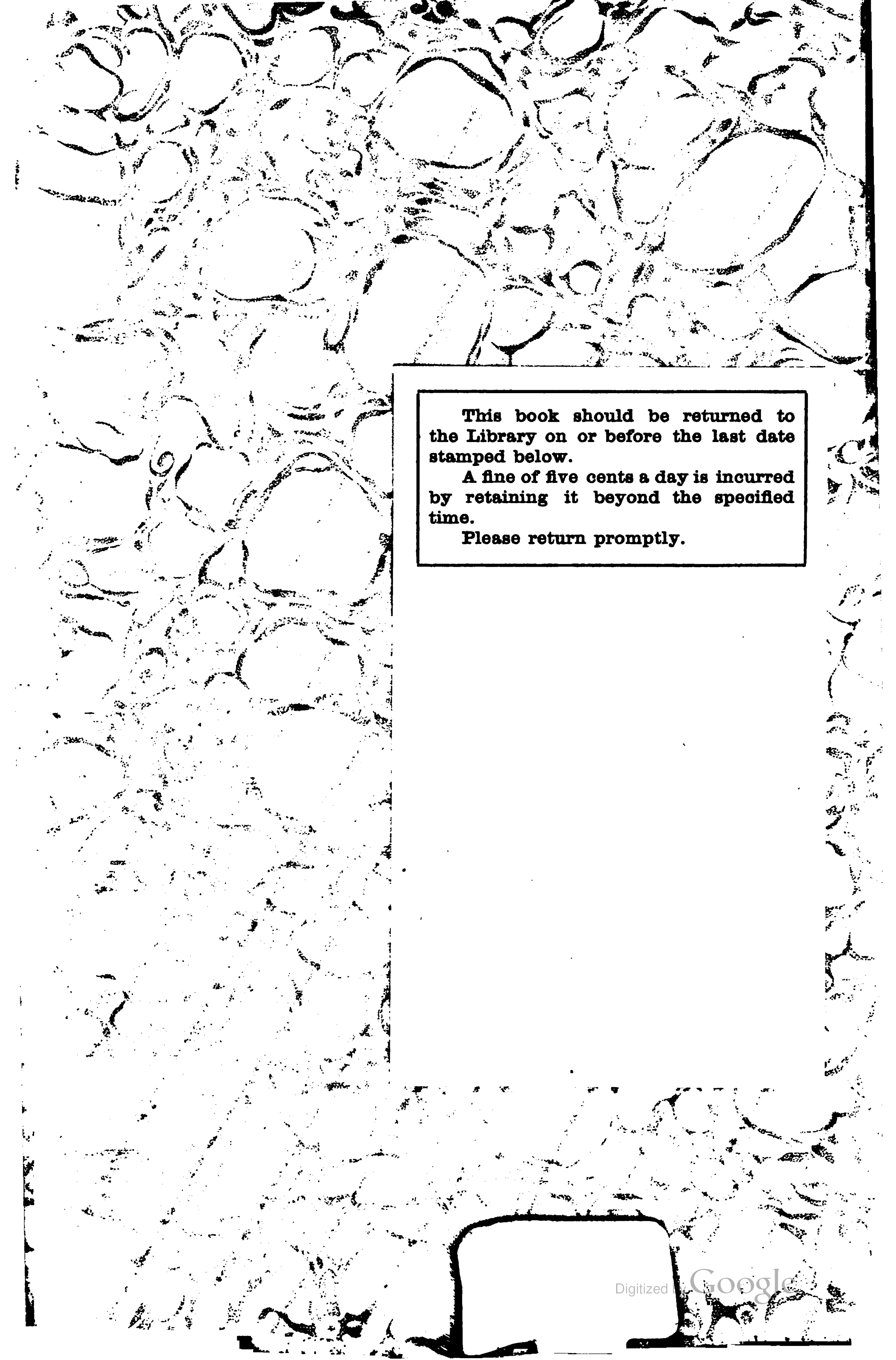
Applications de la loi des phases

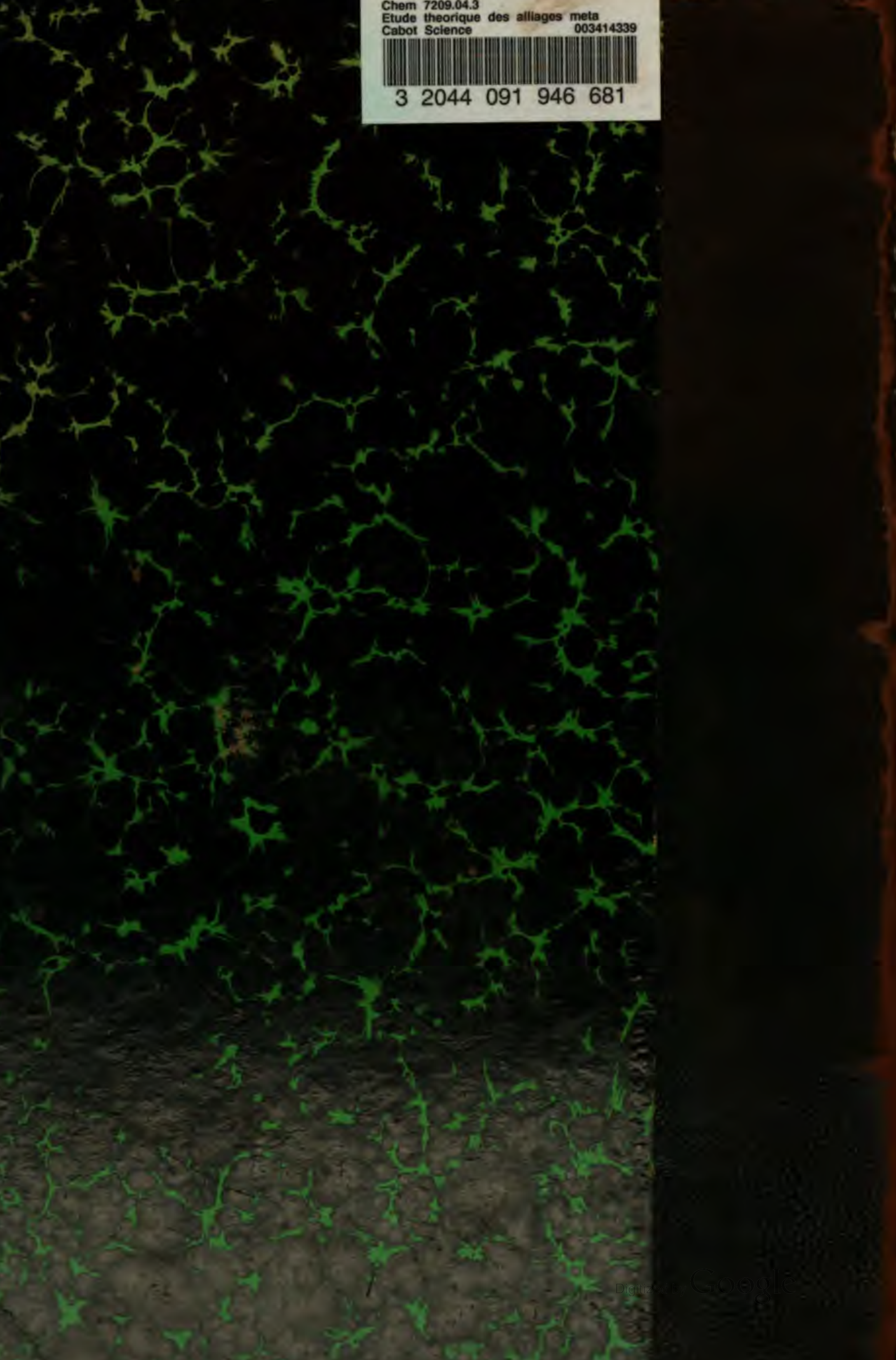
CHAPITRE XVI

TABLE DES FIGURES

TOURS, IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES, 6, RUE GAMBETTA.




This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.
A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.
Please return promptly.
Digitized by Google


Chem 7209.04.3
Etude theorique des alliages meta
Cabot Science 003414339
3 2044 091 946 681